

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 6, 2022

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

- Диффузия и плотность атомов в сильноионизованной неоднородной плазме He
О. В. Коршунов, Д. И. Кавыркин, В. Ф. Чиннов 803
- Динамика развития ионизационных фронтов и распределения плотности основных параметров плазмы в наносекундном разряде с протяженным полым катодом в аргоне
Н. А. Ашурбеков, М. З. Закарьяева, К. О. Иминов, К. М. Рабаданов, Г. Ш. Шахсинов 813
- Влияние электрофизических свойств двухкомпонентных наночастиц на концентрацию свободных электронов в термической пылевой плазме
И. И. Файрушин 820
-

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

- Термодинамические свойства диоксида церия в конденсированном состоянии
Н. М. Аристова 824
- Исследование теплофизических свойств оксидов иттрия, церия и празеодима при температурах 300–1000 К с использованием коэффициента затухания γ -излучения
М. Ranga Rao, N. Gopi Krishna, S. Chandra Lingam 830
- Численное моделирование термодинамических параметров германия
К. К. Маевский 837
- Разработка теоретических основ технологии производства низкопроцентного ферротитана с применением ферросиликоалюминия
С. О. Байсанов, В. В. Толоконникова, Г. И. Нарикбаева, И. Я. Корсукова, Н. Р. Воробкало 844
- Термодинамика испарения трихлорида скандия в форме молекул ScCl_3 и Sc_2Cl_6
Е. Л. Осина, С. Б. Осин 850
- Тепловое излучение ряда жидких металлов
Д. В. Косенков, В. В. Сагадеев, Н. Ф. Кашапов 855
-

ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

- Исследование теплообмена капли, ускоряемой потоком воздуха вдоль поверхности твердого тела, при обледенении летательного аппарата
В. А. Жбанов, А. Л. Стасенко, О. Д. Токарев 860
- О влиянии теплообмена на фотофорез нагретой крупной аэрозольной частицы
Н. В. Малай, Е. Р. Щукин, Ю. И. Шостак 866
- Эволюция состава и изменение характера колебаний коагулирующей газозвеси в волновом поле акустического резонатора
А. Л. Тукмаков, А. А. Ахунов 873
- Тепловые эффекты и влияние гомогенных реакций в пограничном слое на гетерогенные реакции с углеродом прококсированного слоя теплозащитного покрытия
В. В. Миронов, М. А. Толкач, В. В. Тлевцежев 880

Влияние добавок CH_4 , H_2 , Ar , углерода и формы реактора на пористую структуру образующейся при разложении ацетилена сажи	
<i>М. С. Власкин, П. В. Белов, И. А. Липатова, А. В. Григоренко, Е. И. Школьников, А. И. Курбатова, В. Е. Фортв</i>	888
К вопросу о влиянии малой примеси ацетона на процесс термического саморазложения ацетилена	
<i>Е. В. Гуренцов, А. В. Дракон, А. В. Еремин, Е. Ю. Михеева</i>	897
Новая модель разложения бетона и плавления его остаточных компонентов при взаимодействии с расплавом в шахте водо-водяного реактора при тяжелой аварии	
<i>В. Д. Озрин, А. С. Филиппов</i>	906
Моделирование теплофизических процессов при нанесении полупрозрачного покрытия на охлаждаемую криволинейную подложку	
<i>Г. Н. Кувыркин, И. Ю. Савельева, А. В. Журавский</i>	916
Экспериментальное исследование ударных волн в режиме стационарного распространения в полимеризованной эпоксидной смоле	
<i>Т. А. Ростиллов, В. С. Зиборов</i>	922
Развитие нестационарных процессов горения во вспененных эмульсиях	
<i>И. С. Яковенко, А. Д. Киверин</i>	928

НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Термодинамическое и физическое моделирование высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной	
<i>П. П. Иванов</i>	933

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Исследование вращения пылевых частиц в стратифицированном тлеющем разряде в сильных магнитных полях с учетом влияния ионного увлечения	
<i>Л. Г. Дьячков, Е. С. Дзиева, Л. А. Новиков, С. И. Павлов, В. Ю. Карасев</i>	938
Уравнение состояния для расплавов галогенидов цезия	
<i>А. Г. Давыдов, Н. К. Ткачев</i>	942
Термический эффект при контактном электрическом сопротивлении графита	
<i>А. В. Костановский, М. Е. Костановская, М. Г. Зеодинов, А. А. Пронкин</i>	946
Расчет и прогнозирование температуры теплового искажения нанокompозитов полиамид-6/органоглина	
<i>Г. В. Козлов, И. В. Долбин</i>	950
Температурное поле при нелинейных колебаниях газа в канале прямоугольного сечения	
<i>Д. А. Губайдуллин, А. А. Кабилов, Л. Р. Шайдуллин, С. А. Фадеев</i>	953
Горение водородно-воздушных смесей в канале при кольцевом воспламенении	
<i>В. В. Володин, В. В. Голуб, А. Е. Ельянов</i>	957

УДК 537.523.5;533.93

ДИФФУЗИЯ И ПЛОТНОСТЬ АТОМОВ В СИЛЬНОИОНИЗОВАННОЙ НЕОДНОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ He

© 2022 г. О. В. Коршунов¹, Д. И. Кавыршин^{1, 2, *}, В. Ф. Чиннов¹¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия²ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

*E-mail: dimakav@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.06.2019 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Показано, что ключевым звеном кинетики ионизации и рекомбинации сильноионизованной неравновесной плазмы He атмосферного давления в узком водоохлаждаемом дуговом канале является ионизационно-диффузионный баланс атомов, регулирующий концентрацию атомов n и электронов n_e и поддерживающий близкие к изохорическим условия с высоким уровнем концентрации нейтралов $n \sim n_e$, на два–три порядка превышающим равновесные по Саха значения. С использованием измеренных радиальных зависимостей $n_e(r)$ и $T(r)$ приближенно решена задача о диффузии атомов в бинарной смеси с учетом амбиполярной диффузии электрон-ионного газа как одного из компонентов бинарной смеси. Найдены концентрация атомов в центре дуги и ее радиальная зависимость, сильно растущая при удалении от центра, особенно при мощном импульсном подогреве стационарной дуги. Давление при наложении импульса достигает своего максимума и вдвое превышает атмосферное. Из-за высокой концентрации атомов и разрушения уровней плазменными микрополями тройная рекомбинация в десятки раз слабее амбиполярной диффузии. Одним из следствий преобладания амбиполярной диффузии в кинетике заряженных частиц является низкая плотность двукратных ионов $n^{++}/n^+ \sim 10^{-3}$.

DOI: 10.31857/S0040364422040135

ВВЕДЕНИЕ

Уже в работах 60-х–90-х годов прошлого века по исследованию сильноионизованной неоднородной гелиевой плазмы [1–3] отмечается важная роль амбиполярной диффузии в установлении ее неравновесных параметров, однако авторам неизвестны попытки включения процессов диффузионного переноса в численную кинетическую модель неравновесной плазмы гелия.

Сильноионизованная дуговая плазма гелия атмосферного давления с диаметром токового канала около 2 мм исследовалась в серии недавних работ [4–8], где показано, что высокая пространственная неоднородность параметров плазмы, обусловленная узостью водоохлаждаемого канала, диаметр которого составлял 3.5 мм, является причиной ионизационной неравновесности сильноионизованной приосевой плазмы разряда, несмотря на большую плотность зарядов ($n_e \sim 10^{17}$ см⁻³) и высокую степень ионизации ($n_e/n > 1$). В [4] предложена кинетическая модель, описывающая параметры такой плазмы, основанная на спектральных данных и модифицированном диффузионном приближении (МДП) [9]. В [5] на этой основе разработаны методы определения

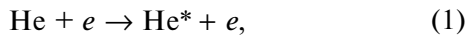
температуры электронов в неравновесных условиях и найдены ее значения на оси дуги в разных токовых режимах ($T_e = 3.2\text{--}4.2$ эВ). В [6] с хорошей точностью измерена концентрация электронов, а в [7, 8] получены радиальные профили концентрации и температуры электронов. При этом характеристики нейтральной компоненты плазмы – концентрации атомов в основном состоянии и их температуры – надежно измерить методами эмиссионной спектроскопии в [4–8] не удалось.

Однако в неравновесной кинетике протекающих в пространственно-неоднородных условиях процессов атомы He играют не менее важную роль, чем электроны, и вопрос об их концентрации и температуре в сильноионизованной неравновесной плазме требует своего разрешения. Поэтому целью настоящей работы является нахождение плотности атомов n и ее зависимости от радиуса $n(r)$ на основе измеренных характеристик свободных электронов: радиальных распределений $n_e(r)$ и $T_e(r)$. Для этого необходимо решить кинетическое уравнение баланса атомов He, которое не было включено в кинетическую модель [4, 5]. В сильно неоднородной плазме оно определяется процессами переноса, регулируя простран-

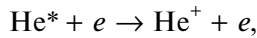
ственные потоки частиц. Поскольку неоднородность существует только в направлении, поперечном дуговому каналу, рассматривается только радиальная диффузия заряженных и нейтральных частиц.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ

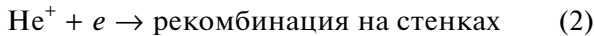
Совместная (амбиполярная) диффузия ионов и электронов называлась в [4–8] и других более ранних работах [3] главным следствием поперечной неоднородности, приводящим к ионизационному неравновесию – неожиданной особенностью сравнительно плотной и высокоионизованной плазмы He. Рассмотрим кинетику процессов такой плазмы в соответствии с представлениями, развитыми в [4]. Ее определяют потоки возбуждения и ионизации, идущие ступенчато из основного состояния атома. В отличие от равновесной плазмы потоки “вниз” (тройная рекомбинация и девозбуждение) пренебрежимо малы. За все параметры плазмы на оси дуги отвечает замкнутая цепочка элементарных и диффузионных процессов. Это процессы возбуждения



ионизации



амбиполярной диффузии



и встречной диффузии атомов



Они входят в уравнения баланса электронов (и ионов He⁺)

$$Q_{\text{ст}} = Q_{\text{д}} \quad (3)$$

и возбужденных атомов

$$K_{01}n_e n = Q_{\text{ст}}, \quad (4)$$

где $Q_{\text{ст}}$ – скорость образования электронов и ионов в процессах ступенчатой ионизации атомов¹ [4], $Q_{\text{д}}$ – скорость исчезновения электронов и ионов вследствие их амбиполярной диффузии, K_{01} – константа скорости возбуждения электронами основного состояния атома He, в см³/с. В МДП [9] это переход 0–1:

$$K_{01} = 8.7 \times 10^{-6} \Lambda_1 / \left[E_1 T_e^{0.5} \epsilon \exp(E_1/T_e) \right] \approx \\ \approx 3 \times 10^{-11} / \epsilon.$$

Здесь $E_1 = 20.78$ эВ – энергия первого объединенного состояния возбужденного атома, $\Lambda_1 \approx 0.05$ – логарифм связанных состояний [9]; численные значения даны для $T_e = 3.5$ эВ. Для рас-

чета при других температурах необходимо воспользоваться приведенным в [9] графиком $\Lambda(T_e/E)$ (рис. 4.4). В диапазоне значений T_e/E_1 , соответствующем диапазону $T_e = 3–5$ эВ, применима аппроксимация $\Lambda_1 = 0.4T_e/E_1 - 0.185$. Параметр ϵ отражает вклад неучтенных процессов, главным образом девозбуждения атомов. Несмотря на ослабление ступенчатой ионизации из-за разрушения уровней плазменными микрополями (см. ниже), в рассматриваемых условиях он близок к единице $\epsilon = 1.04$.

Последнее уравнение, которое будет решаться, это уравнение баланса нормальных атомов, являющееся суммой уравнений (3) и (4):

$$Q_{\text{д}} = K_{01}n_e n. \quad (5)$$

Его можно получить также из следующих соображений. Стационарному состоянию плазмы отвечает нулевой результирующий поток диффузии. В бинарной смеси, какой можно считать данную среду, рассматривая ее как смесь ионов и атомов, это означает, что поток амбиполярной диффузии должен уравниваться встречным потоком диффузии атомов с периферии плазмы, где их температура ниже, а плотность много выше, чем на оси. Поскольку это единственный поток, который приводит к появлению атомов в центре дуги и тем самым уравнивает поток их возбуждения электронным ударом, то приходим к уравнению (5).

Несмотря на кажущуюся простоту представленной кинетической модели, она отражает всю совокупность неупругих e – a -процессов заселения и расселения атомных уровней и с высокой точностью согласуется с экспериментальными данными (см. ниже).

Остановимся на двух важных для последующих выкладок вопросах.

Первый – соотношение электронной и атомной температур. Преобладание заряженных частиц обуславливает преобладание электронной теплопроводности в энергетике плазмы [9–12]. Ионная и атомная ($n \leq n_e$) теплопроводность, ответственная за упругие потери и, следовательно, за отрыв T_e от T_a , в $\sim (M/m_e)^{0.5} \sim 100$ раз слабее. Вследствие этого разность температур в рассматриваемых условиях не более ~ 0.1 эВ. Поскольку средняя температура в центре стационарной дуги велика (3.5 эВ [5]), такая незначительная разность означает изотермическое равновесие плазмы $T_e \approx T_a = T$.

Второй – неизобарность процесса диффузии в стационарном состоянии плазмы. Кинетическое решение с данными проведенного авторами эксперимента, как будет видно из дальнейшего, обнаруживает радиальный перепад давления (~ 0.2 атм) между центром и периферией дуги, который следует пояснить. Этот перепад обуслов-

¹ При наличии существенного рекомбинационного потока $Q_{\text{рек}}$ под $Q_{\text{ст}}$ следует подразумевать разность $Q_{\text{ион}} - Q_{\text{рек}}$.

лен газодинамикой дуги, связанной со способом подачи рабочего тела в плазменный канал. Гелий поступает в катодную область горения дуги с закруткой, проходя через узкое горло диаметром 4 мм в расширяющийся анодный канал с углом раскрытия 12° [13]. Расстояние от острия катода до оптической оси – не более 1 мм, так что наблюдается участок дуги диаметром не более 2 мм, стабилизируемый круговым газовым вихрем и расширяющимся каналом с холодной стенкой диаметром 4–4.5 мм. Для прокачки плазменного потока, нагреваемого дугой длиной 10–15 мм до температуры $T_{cp} \geq 20000$ К, необходимо было обеспечить избыточное давление в катодной области ≥ 0.5 атм. При таких условиях незначительные радиальные перепады давления, компенсирующие газодинамические потоки, главным образом быстрое вращение плазмы на периферии, неизбежны.

УРАВНЕНИЕ ДИФФУЗИИ

Прежде чем приступить к решению уравнения диффузии (5), следует отметить, что определяющая его амбиполярная диффузия в низкотемпературной плазме анализировалась в ряде монографий и учебников (см., например, [11, 12, 14, 15] и цитируемую там литературу) применительно к слаботочной разрядной плазме низкого давления. Диффундирующие заряженные частицы рассматривались как малая примесь в разреженной среде, что неприменимо к условиям исследуемой в данной работе плотной сильноионизованной плазмы с преобладанием заряженных частиц (электронов и ионов He^+).

Для решения общей задачи о диффузии в бинарной смеси газов необходимо воспользоваться кинетической теорией процессов переноса в равновесных газах [16–18]. Метод Чепмена–Энскога с использованием разложения по полиномам Сонина позволяет из решения уравнения Больцмана в первом приближении вывести законы переноса вещества и энергии и найти соответствующие им коэффициенты переноса, включая диффузию. Для бинарной смеси массовые потоки диффузии газов равны между собой и выражаются в виде [16]

$$m_1 n_1 V_1 = -m_2 n_2 V_2 = -[m_1 m_2 N^2 / (m_1 n_1 + m_2 n_2)] D \text{grad}(n_1 / N), \quad (6)$$

где m_i – атомные массы; n_i – плотности; V_i – скорости диффузионных потоков газов, $i = 1, 2$; $N = n_1 + n_2$; D – коэффициент диффузии атомов, который зависит от тепловой скорости и длины пробега между упругими столкновениями атомов 1 и 2 друг с другом [16].

Здесь не приведены термодиффузионный член и градиент давления, несущественные в рассматриваемых условиях. По авторским оценкам, они не превышают 6–10% от главного диффузионно-

го потока, ослабляя его. При этом термодиффузия носит сложный характер, уменьшаясь с ростом r до нуля на границе центральной зоны ($r \sim 0.5$ мм) и далее меняя знак, так что она почти компенсирует линейную зависимость коэффициента диффузии D от скорости, которая, напротив, ослабляет диффузионный поток с ростом r . Поэтому в дальнейшем эта зависимость тоже не будет учитываться. Не учтены в (6) также внешние силы и радиальные газодинамические потоки, которыми можно пренебречь с еще большей точностью.

Применим уравнение (6) к исследуемой плазме, в которой один из диффундирующих газов включает в себя две неразрывные составляющие – ионы и электроны, так что общая плотность среды равна

$$N = n + 2n_e.$$

В силу пренебрежимо малой массы электронов, атомная масса ионно-электронного газа равна половине массы атома (иона) гелия $M/2$, а общая плотность массы среды составляет $(m_1 n_1 + m_2 n_2) = M(n + n_e)$. Подставив эти выражения в (6) и сократив массы, получаем потоки диффузии частиц

$$nV = -n_e V_e = -[N^2 / 2(n + n_e)] D \text{grad}(n/N).$$

При этом по определению $\text{grad}(n/N) = -\text{grad}(2n_e/N)$. Удвоение здесь концентрации электронов равносильно удвоению коэффициента диффузии, что является особенностью амбиполярной диффузии [11, 14, 15]. Однако это удвоение компенсируется отношением масс и в окончательное выражение для потока не входит. В неизотермической плазме двойка в числителе заменяется величиной $1 + (T_e/T_a)$.

Учитывая только радиальный градиент долей плотности газа и дифференцируя их по радиусу r , окончательно получаем для потока диффузии

$$nV = -n_e V_e = -D_0 (n_e n' - n n_e') / (n + n_e)^2. \quad (7)$$

Здесь штрихом обозначена производная по радиусу, $D_0 = C\nu/\sigma$ – не зависящая от плотности часть коэффициента диффузии, $\nu = (2T/m)^{0.5}$ – скорость атома (иона), $\sigma \approx 3 \times 10^{-15}$ см² – транспортное сечение рассеяния атома на ионе (и наоборот), основной вклад в которое вносит резонансная перезарядка ионов на атомах [11, 14, 19] и малый – поляризационное взаимодействие атомов и ионов [11] (по оценкам $\sim 15\%$). Вкладом электронов пренебрегаем из-за малости соотношения масс, поэтому $D = D_0/(n + n_e)$, а не D_0/N . Постоянная $C \approx 3^{1.5} \pi^{0.5} / 16 \approx 0.58$ рассчитана в соответствии с [14] в первом приближении разложения по полиномам Сонина. Использовалась модель твердых сфер, поскольку σ очень слабо зависит от скорости (это касается и резонансной перезарядки [10], и поляризационного рассеяния при $T > 4000$ К [11]). В первом приближении диф-

фузионный коэффициент бинарной смеси, как видим, определяется взаимодействием ее компонент, но зависит только от суммы их концентраций. Второе и последующие приближения, как и термодиффузия, дают прибавку всего на 2%, но чрезвычайно усложняют выкладки и здесь не рассматриваются.

Теперь можно записать уравнение (5) в конкретном виде, дифференцируя скорость диффузии (7) в цилиндрических координатах [20] для получения объемной скорости появления атомов на оси плазменного канала

$$Q_d = -\operatorname{div}(nV) = r^{-1}[rD_0(n_e n' - n n_e')/(n + n_e)^2]' = K_{01} n_e n. \quad (8)$$

Знак “штрих” по-прежнему означает дифференцирование по r .

ДВУКРАТНЫЕ ИОНЫ

В общий поток диффузии малый вклад вносят двукратные ионы гелия (α -частицы). Соответствующая этому вкладу скорость возбуждения однократных ионов $K_{01}^+ n_e^2$ не учтена в правой части уравнения (8) из-за малости константы скорости $K_{01}^+ \sim 10^{-3} K_{01}$ (энергия возбуждения иона $E_1^+ = 40.81$ эВ вдвое больше, чем у атома). Несмотря на малую плотность ($n^{++} \ll n^+ = n_e$), двукратные ионы оказываются важной составляющей сильноионизованной плазмы, поскольку через них идет заселение верхних уровней He^{++} , излучающих в диапазоне ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра, используемых при спектральной диагностике температуры плазмы [5]. Спектральные измерения плотности n^{++} невозможны из-за отсутствия электронных уровней. Поэтому вопрос об их концентрации является вопросом кинетики данной плазмы. Ответ на него можно получить из подобного (8) уравнения, записанного для потока амбиполярной диффузии ионов He^{++} , в котором в правой части стоит скорость возбуждения ионов $K_{01}^+ n_e^2$.

Левая часть этого уравнения в данном случае малой примеси He^{++} и равенства масс совместно диффундирующих ионов разной кратности ионизации должна быть, как представляется, подобна левой части (8), только пропорциональна n^{++} . Следует отметить, что в общем случае совместной диффузии легких и тяжелых ионов с близкими плотностями вместо (8) получается сложное нелинейное выражение [21].

Тогда из сопоставления этих уравнений для n^+ и n^{++} при $n \sim n_e$ можно получить грубую оценку концентрации двукратных ионов $n^{++}/n_e \sim K_{01}^+/K_{01} \sim 10^{-3}$. Это оценка сверху, так как вследствие втрое

меньшего сечения рассеяния на атомах диффузия He^{++} происходит втрое быстрее, чем He^+ . Кроме того, вместе с двукратным ионом диффундируют два электрона, отчего появляется еще численный множитель 1.5, так что двукратных ионов будет еще почти впятеро меньше. При этом в равновесии по Саха между основными состояниями ионов He^+ и He^{++} получаются на ~ 2 порядка большие n^{++} во всем объеме приосевой плазмы.

В силу ничтожно малой концентрации этими ионами в дальнейшем будем пренебрегать.

РАДИАЛЬНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ

Рассмотрим зависимости от r , входящие в уравнение (8): измеренные $n_e(r)$, $T_e(r)$ и искомую $n(r)$. Сразу оговорим, что интерес представляет главная приосевая область плазмы, для которой получены приведенные экспериментальные данные. Радиальные распределения концентрации и температуры электронов приведены на рис. 1 и 2. При $r \leq 0.5$ мм концентрацию электронов с хорошей точностью можно аппроксимировать квадратичной зависимостью от радиуса

$$n_e(x) = n_e^0(1 - x^2), \quad (9)$$

где $x = r/\rho$; $\rho \approx 0.8-0.85$ мм – характерный радиус плазменного канала; а $n_e^0 = (8.66-9.39) \times 10^{16}$ см $^{-3}$ – плотность электронов в центре разряда для исследованных токовых режимов дуги 200–400 А [4–8]. Здесь и далее верхним индексом 0 отмечаются параметры при $x = 0$.

При $r > 0.5$ мм начинается зона периферийной плазмы, в которой экспериментальные кривые $n_e(r)$ становятся слабо спадающими функциями

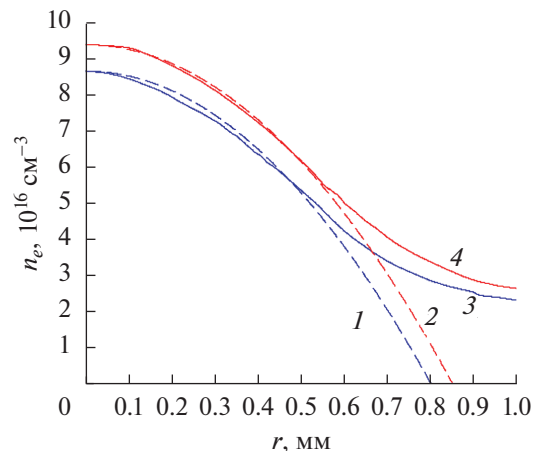


Рис. 1. Концентрация электронов в плотной сильноионизованной дуговой плазме He при токах 200 (1, 2) и 400 А (3, 4): сплошные кривые – эксперимент, штриховые – аппроксимация (9) с $\rho = 0.8$ мм (200 А) и 0.85 мм (400 А).

(рис. 1). Температура электронов ведет себя более сложным образом (рис. 2). При $r > 0.1$ мм она линейно связана с r , но в окрестности $r = 0$ описывается квадратичной зависимостью. Следует полагать, что в области $r \leq 0.5$ мм и концентрация атомов, как второй участник взаимосвязанного диффузионного процесса, подчиняется квадратичной зависимости от r . При этом специфика уравнения диффузии (8) такова, что возможности использования других аппроксимаций ограничены. Например, если подставить в него степенные зависимости $n = n(r^n)$, то левая часть уравнения (8) при $r = 0$ будет равна либо нулю ($\eta > 2$), либо бесконечности ($\eta < 2$). Поэтому степенные зависимости с $\eta < 2$ неприемлемы, а с $\eta > 2$ могут применяться только как поправка к квадратичным аппроксимациям типа (9), не дающая вклада при $x = 0$.

Функция $n(r)$, в отличие от остальных, растущая, причем этот рост должен быть сильнее, чем спад $n_e(r)$, чтобы в процессах диффузии скомпенсировать преобладание заряженной компоненты над нейтральной в центре дуги и охлаждение газа с ростом r . Учитывая все вышесказанное, будем искать решение уравнения (8) в виде

$$n(x) = n^0 [1 + (\xi - 1)x^2], \quad (10)$$

где $\xi > 1$ – важная физическая постоянная дуги данного типа, зависящая, как увидим далее, только от параметров плазмы на оси.

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ

Таким образом, в уравнении (10) есть две неизвестные величины – плотность атомов n^0 при $x = 0$ и постоянная ξ , которые надо найти из уравнения диффузии (8). Это сложное дифференциальное уравнение, которое можно лишь свести к общему уравнению Риккати, не имеющему в данном случае решения [22], удается тривиально решить благодаря известному из эксперимента радиальному профилю (9) и зависимости (10). Подставляя их в уравнение (8), после первого дифференцирования получаем

$$\frac{2n_e^0 n^0 \xi D_0}{x \rho^2} \frac{d}{dx} \left\{ \frac{x^2}{[n(x) + n_e(x)]^2} \right\} = K_{01} n_e n.$$

Здесь в связи с компенсацией термодиффузией (см. пояснение к уравнению (6)) зависимостью коэффициента диффузии от скорости пренебрегаем. После второго дифференцирования получаем

$$\frac{4n_e^0 n^0 \xi D_0}{\rho^2 [n(x) + n_e(x)]^2} \times \left[\frac{n_e^0 + n^0 - x^2 (n^0 \xi - n_e^0)}{n_e^0 + n^0 + x^2 (n^0 \xi - n_e^0)} \right] = K_{01} n_e n \quad (11)$$

и, полагая $x = 0$ (выражение в квадратных скобках равно единице), находим главный параметр зада-

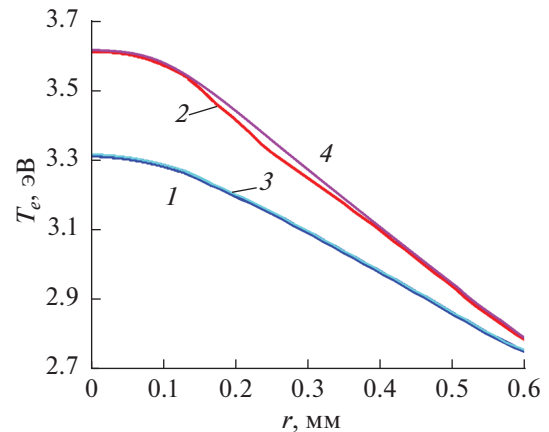


Рис. 2. Температура электронов в плотной сильноионизированной дуговой плазме He: 1, 2 – экспериментальные данные из [5] при токах 200 и 400 А соответственно; 3, 4 – расчет по (13) при значениях T_e , соответствующих $r = 0$ и 0.5 мм; наибольшее отклонение +1% при $r = 0.25$ мм и токе дуги 400 А.

чи, определяющий радиальный рост концентрации атомов в уравнении (10)

$$\xi = K_{01}^0 (n^0 + n_e^0)^2 \rho^2 / 4D_0. \quad (12)$$

Он зависит только от осевых характеристик плазменного канала: суммарной концентрации атомов и ионов, а также отношения константы скорости электронного возбуждения (1) к коэффициенту радиальной диффузии (2). Поэтому фактор ξ можно назвать ионизационно-диффузионным регулятором n (возбуждение атомов при данных T фактически означает их ионизацию). Он является достаточно универсальной величиной. При введении в (10) поправки более высокой степени x^n ($\eta > 2$) выражение (12) не изменяется. Не изменяется оно также и при уменьшении области определения аппроксимации (9) вплоть до самых минимальных размеров.

Из (11), (12) окончательно получаем выражение, связывающее концентрации и температуры при $r \leq 0.5$ мм и $r = 0$:

$$\frac{K_{01} n_e n}{K_{01}^0 n_e^0 n^0} = \frac{1 - \xi^* x^2}{(1 + \xi^* x^2)^3}, \quad (13)$$

где правая часть записана с использованием уменьшенной модификации ионизационно-диффузионного регулятора

$$\xi^* = \xi n^0 / (n^0 + n_e^0) - 1 = (K_{01}^0 (n^0 + n_e^0) n^0 \rho^2 / 4D_0) - 1. \quad (14)$$

ПЛОТНОСТЬ АТОМОВ И СОСТОЯНИЕ ПЛАЗМЫ

Теперь, зная температуру электронов в двух точках – $r = 0$ и $r \leq 0.5$ мм (рис. 2), по уравнению

(13) можно рассчитать искомую концентрацию атомов в центре дуги n^0 .

Выбирая крайнюю точку области определения аппроксимации (9) $r = 0.5$ мм, для токов дуги 200–400 А численным решением уравнения (13) получаем $n^0 = (7.7\text{--}4.9) \times 10^{16}$ см⁻³, что всего в 1.1–2 раза меньше $n_e^0 = (8.66\text{--}9.39) \times 10^{16}$ см⁻³ (в равновесной плазме при прочих равных условиях n меньше n_e на три порядка²). Тогда из (12) $\xi = 3.5\text{--}5.2$. Подставляя эти значения ξ в (10), видим, что зависимость $n(x)$ действительно сильнее, чем $n_e(x)$ из (9). Обе эти зависимости приведены на рис. 3. Если $n_e(x)$ в пределах области определения аппроксимации падает в ~ 1.5 раза, то $n(x)$ растет в 2–2.5 раза. При $r = 0.5$ мм n становится уже в два–три раза больше n_e .

Данные расчетов приведены в таблице, где указаны измеренные (T_e и n_e) и рассчитанные (n и ξ) параметры для $r = 0$ и 0.5 мм. Несмотря на удвоение тока дуги изменение большинства параметров плазмы невелико (только n и ξ изменяются в ~ 1.5 раза).

Погрешность данного метода вычисления параметров плазмы определялась сравнением результатов расчета, полученных для разных пар r . Самые большие отклонения от приведенных выше значений, рассчитанных для пары $r = 0$ и 0.5 мм, получаются по (13) при выборе пары $r = 0$ и 0.25 мм. При этом погрешность определения ξ , n^0 и n с током дуги 200 А ничтожна ($\sim 0.1\%$), а с током дуги 400 А составляет 5–11%, что не превышает ошиб-

ки эксперимента и, скорее всего, порождена этой ошибкой.

Погрешность расчетных значений температуры определялась с использованием полученных выше параметров для $r = 0$ и 0.5 мм. Результаты расчета температурного распределения по уравнению (13) приведены на рис. 2. Они практически совпадают с экспериментальным распределением. Максимальное отклонение составляет всего 1% и тоже имеет место при $r = 0.25$ мм и токе дуги 400 А.

Зная плотность атомов и электронов, можно найти общую плотность среды $N = n + 2n_e$ и ее радиальную зависимость $N(r)$. Рассчитанные при разных r и приведенные в таблице значения N практически совпадают (рост N с радиусом составляет $\sim 3\%$). То же постоянство общей плотности плазмы видим и на рис. 3, где показаны радиальные зависимости всех трех плотностей N , n и n_e . Для расчета n при $r > 0.5$ мм предполагалось, что независимость N от радиуса сохраняется (штриховые линии).

Полученный результат проверялся на устойчивость варьированием как характеристик процессов (K_{01} и D_0), так и параметров плазмы (n_e и T) в больших, даже маловероятных пределах (рассматривались изменения в несколько раз). Решение уравнения (13) при этом давало слабые изменения перепада давления, сопровождающиеся сильными изменениями давления на оси, вплоть до физического невероятных результатов (например, изобарическое равновесие в стационарной дуге получалось при $p = 4$ атм).

Таким образом, экспериментально-теоретически обнаружено постоянство общей плотности $N = \text{const}$, которое является важной особенностью радиального распределения частиц плазмы, позволяющей упростить его анализ и получить доказательство правильности параболического решения (10). Рассмотрим это подробнее.

Равенство $N = \text{const}$ с учетом аппроксимации (9) приводится к виду, подобному уравнению (10)

$$n(x) = n^0 [1 + 2(n_e^0/n^0)x^2],$$

т.е. той же параболической зависимости от x . Здесь фактор ξ становится отношением N^0/n^0 , подтверждая свой физический смысл регулятора концентраций. Связанный с ним параметр уравнения (13) в соответствии с (14) принимает вид

$$\xi^* = n_e^0/(n^0 + n_e^0).$$

Полученные выражения показывают, что для данных $n^0 < n_e^0$ параметр ξ^* изменяется слабо, в пределах 0.5–1 при любом росте тока (при токах 200–400 А $\xi^* = 0.65\text{--}0.77$), а фактор $\xi \sim 1/n^0$ имеет большой диапазон изменений, как и n^0 .

Поскольку условие $N = \text{const}$ выявлено в обоих токовых режимах, следует полагать, что оно свой-

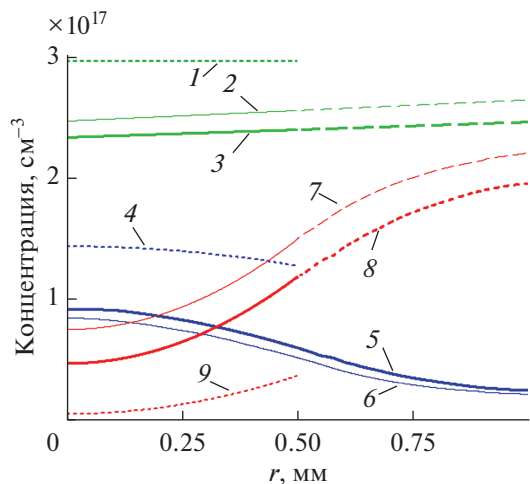


Рис. 3. Распределение по радиусу концентраций частиц плазмы при разных токах дуги; общая концентрация плазмы N : 1 — импульсный нагрев, 2 — 200 А, 3 — 400; концентрация электронов n_e : 4 — импульсный нагрев, 5 — 400 А, 6 — 200; концентрация атомов n : 7 — 200 А, 8 — 400, 9 — импульсный нагрев.

² При этом равновесная по Саха–Больцману плотность атомов для данных n_e и T в ~ 500 раз меньше действительной во всем рассматриваемом объеме стационарной дуги.

Параметры дуговой плазмы Ne при разных энергокладах в двух точках канала

I, A	200		400		Импульс	
$r, мм$	0	0.5	0	0.5	0	0.5
$T, эВ$	3.3	2.9	3.6	2.9	4.2	3.0
$n_e, см^{-3}$	8.7×10^{16}	5.4×10^{16}	9.4×10^{16}	6.2×10^{16}	1.5×10^{17}	1.3×10^{17}
$n, см^{-3}$	7.7×10^{16}	1.5×10^{17}	4.9×10^{16}	1.2×10^{17}	7×10^{15}	4×10^{16}
$N, см^{-3}$	2.5×10^{17}	2.6×10^{17}	2.4×10^{17}	2.4×10^{17}	3×10^{17}	3×10^{17}
$p, атм$	1.3	1.1	1.4	1.2	2.1	1.4
α	0.06	0.06	0.05	0.07	0.1	0.4
ξ	3.5		5.2		42	
$\rho, мм$	0.8		0.85		1.5	

Примечание. T и n_e – экспериментальные данные; n , ξ и α – из формул (10), (12) и (15) соответственно; параметр α рассматривается в последнем разделе статьи.

ственно прикатодной области сильноточной гелиевой дуги в узком канале с системой закрученного впуска газа. Это будет использовано ниже для анализа плазмы с дополнительным импульсным нагревом. Какого-то особого физического смысла, как представляется, оно не несет, просто N растет с радиусом немного медленнее, чем при изобарическом равновесии так, что давление, в соответствии с уравнением состояния, слабо спадает пропорционально температуре (на $\sim 15\%$).

Параметры газа на оси канала в рассматриваемом диапазоне токовых режимов дуги $T^0 = 3.31\text{--}3.61$ эВ, $N^0 = (2.5\text{--}2.37) \times 10^{17}$ см $^{-3}$ соответствуют давлению $p^0 = 1.31\text{--}1.36$ атм. Вдоль радиуса дуги давление падает до 1.1–1.2 атм при $r = 0.5$ мм, так что перепад давления между центром и границей приосевой плазмы катодной зоны ~ 0.2 атм. Оценки показывают, что силы сжатия собственным магнитным полем [23–25] в стационарных дугах атмосферного давления при исследованных токах 200–400 А незначительны.

РОСТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПОДОГРЕВЕ

Представляет интерес вопрос о концентрации атомов при увеличении температуры. В работах [6–8] описывается способ и результаты дополнительного импульсного подогрева рассматриваемой здесь стационарной плазмы килоамперным импульсом длительностью 1 мс до температуры электронов на оси $T^0 = 4.2$ эВ [5]. Концентрация электронов при этом достигала величины $n_e^0 = 1.47 \times 10^{17}$ см $^{-3}$ [6–8]. Радиальные профили T и n_e при импульсном разряде в [6–8], к сожалению, измерить не удалось. Следует полагать, что они подобны изображенным на рис. 1 и 2, только с

большим характерным радиусом ρ , поскольку в стационарной плазме рост тока приводил к росту ρ (см. рис. 1 и таблицу). Уравнение (13) при этом содержит три неизвестных величины: $T(r)$, n^0 и ρ . Полагая, что полученное выше условие $N = \text{const}$ распространяется и на рассматриваемый случай, исключаем одно из неизвестных. Для решения уравнения (13) этого недостаточно.

Найдем оценочное решение данного уравнения на основе анализа полученных выше результатов и характера взаимозависимостей искомого величин. Для этого сначала решим (13) с минимально возможным $\rho = 1$ мм. При $r = 0.5$ мм находим $T = 2.86$ эВ. Такая же температура получается в стационарной плазме при минимальном токе 200 А (см. таблицу и рис. 2). Это заниженное значение, поскольку даже при 400 А имеем $T = 2.94$ эВ, не говоря уже о дополнительном импульсном подогреве. Но и сверху величину T ограничивает сильная температурная зависимость $K_{01}(T)$, содержащаяся в уравнении (13). Решая его для других ρ , обнаруживаем, что четырехкратному росту ρ от 1.5 до 6 мм соответствует малое изменение T от 3 до 3.1 эВ. Дальнейшего роста температуры уравнение (13) не дает, так как зависимость от ρ в нем исчезает при $\rho \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$). Это позволяет достаточно надежно оценить T , исходя из того, что большие значения ρ исключаются из рассмотрения, так как превосходят радиус сопла плазматрона (~ 2 мм). Меньшее из рассмотренных значение $\rho = 1.5$ мм находится в допустимых пределах. Отсюда следует, что наиболее вероятной температурой при $r = 0.5$ мм является $T = 3$ эВ, превышающая свой аналог в стационарной дуге на ~ 0.1 эВ.

Приведенные в таблице n_e , n и T при $r = 0.5$ мм рассчитаны для $\rho = 1.5$ мм. С этим же характерным радиусом на рис. 3 штриховой линией при-

ведены зависимости $n_e(r)$ и $n(r)$, соответствующие (9) и (10). При этом плотность атомов на оси $n^0 = 7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ получается на порядок меньше, чем до импульса, который накладывался на стационарный разряд при 400 А, но на два порядка больше равновесного значения (из-за роста n_e^0 и T^0 неравновесность несколько ослабевает). Отметим, что в соответствии с экспериментальными данными (см. рис. 3 и таблицу) плотность электронов на оси при наложении импульса возрастает всего в ~ 1.6 раза.

Рост n_e^0 и еще в большей степени спад n^0 приближают плазму к состоянию полной ионизации, но это еще далеко не та плазма, которая рассматривается в [10]. Большая степень ионизации (95%) локализована в малой окрестности оси разряда, куда идет мощный радиальный поток диффузии атомов, дающий начало развитой кинетике их возбуждения и ионизации. Уже на расстоянии 0.5 мм от оси говорить о полной ионизации плазмы не приходится.

Из таблицы видно, что при импульсном подогреве регулятор ξ увеличивается в ~ 10 раз и $n(x) \approx n^0(1 + 41x^2)$ становится очень сильной функцией. При $r = 0.5$ мм концентрация $n(x)$ вырастает в ~ 6 раз. Так же сильно (от 0.05 до 0.3) изменяется отношение n/n_e , характеризующее степень ионизации плазмы.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ

Приведенные на рис. 3 радиальные зависимости плотностей электронов и атомов для трех рассмотренных случаев показывают, что чем больше T^0 и n_e^0 в центре дуги, тем меньше n^0 , но тем круче функция $n(x)$, так что во всех случаях при $r \geq 0.5$ мм плотность атомов достигает значительной величины (см. также таблицу).

При наложении импульса общая плотность плазмы в центре канала $N^0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ почти на 98% определяется заряженными частицами, поэтому давление практически не зависит от $n^0 - p^0 \approx 2$ атм. Из-за этого дальнейшее увеличение T^0 может, по-видимому, приводить к уменьшению n_e^0 , а не увеличению давления. Перепад давления между катодной зоной и атмосферой, а также по радиусу дуги в этом случае весьма значителен (см. таблицу).

Таким образом, главными следствиями повышения температуры рассматриваемой плазмы являются снижение плотности атомов, сопровождающееся усилением ее радиального роста и повышением давления. Кроме этого, сравнение параметров плазмы в трех рассматриваемых токовых режимах дуги (см. рис. 1–3 и таблицу) показывает, что с ростом энерговыклада абсолютные величины T , n_e и p растут, n уменьшаются, а N проходят через минимум. При этом ослабляется

только одна зависимость от радиуса $n_e(r)$, а зависимости $T(r)$, $n(r)$ и $p(r)$ усиливаются.

ТРОЙНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

В заключение используем полученные значения n для расчета отношения скоростей диффузии и тройной рекомбинации, чтобы подтвердить сделанный в [4] вывод о несущественности последней. Константу скорости тройной рекомбинации для возбужденных уровней атома рассчитаем с помощью МДП [9]

$$\alpha_T = 5.4 \times 10^{-27} T_e^{-4.5} W / \chi(I_1/T_e) = 1.1 \times 10^{-28} W \text{ м}^3/\text{с}.$$

Здесь $T_e = 3.5$ эВ, $I_1 = 3.8$ эВ – энергия ионизации первого объединенного уровня He*; $\chi(I_1/T_e) = 0.175$ – его ионизационная недонаселенность в диффузионном приближении [9]; $W \approx 0.1$ – коэффициент неидеальности, учитывающий вероятностное существование уровней в ионном микрополе плазмы [26–31]. Этот коэффициент требует дополнительных пояснений (см. [4]).

Разрушение уровней квазистатическими плазменными микрополями приводит к замедлению тройной рекомбинации и ступенчатой ионизации, которые носят аддитивный характер. О подавлении столкновительной рекомбинации в разных средах как проявлении неидеальности плазмы сообщалось в работе [31]. Численные оценки такого ослабления рекомбинации и ионизации связаны с решением кинетической задачи о заселении разрушаемых верхних уровней. Здесь сделаем простые оценки на основании очевидной связи между уменьшением числа возбужденных состояний и суммарной скоростью тройной рекомбинации (каждое состояние является отдельным каналом рекомбинации).

При резком ионизационном спаде населенностей высоковозбужденных уровней атома He, обнаруженном в [4, 5, 26] и показанном на рис. 4, можно применить модель ступеньки, учитывая в первом приближении только уровни ниже порога разрушения $I^* \sim 1$ эВ и считая, что в переходную область $0 - I^*$ рекомбинация не идет, так как уровни там не реализуются. Распределения населенностей на оси стационарной дуги с $n_e^0 \approx 9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, приведенные на рис. 4, характеризуются величиной $I^* \approx 0.8$ эВ. Ниже этого порога насчитывается $k = 30$ уровней, включая уровни с главным квантовым числом 4 [32].

При импульсном подогреве дуги распределение населенностей, подобное изображенному на рис. 4, не измерялось. Оценим порог I^* следующим образом. В соответствии с зависимостью вероятности сохранения уровней в плазменном микрополе от n_e и главного квантового числа [28–30] порог разрушения уровней зависит только от кон-

центрации электронов: $I^* \sim n_e^{1/3}$. Тогда, отталкиваясь от полученной выше величины I^* на рис. 4, для максимальной рассматриваемой здесь концентрации $n_e \approx 1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (при импульсном подогреве) из отношения концентраций находим порог $I^* \approx 1 \text{ эВ}$. Ниже его насчитывается $k = 16$ уровней. Общее число уровней атома в идеальной плазме было бы $k_0 = 302$. Столько уровней насчитывается до порога дебаевского экранирования [9], который в рассматриваемых условиях равен $0.031\text{--}0.035 \text{ эВ}$ (главное квантовое число 20).

При данных высоких $T_e = 3.3\text{--}4.2 \text{ эВ}$ все возбужденные состояния He, включая нижние ($I_1 = 3.6\text{--}3.8 \text{ эВ}$), относятся к разряду легкоионизируемых, т.е. вносят примерно равный вклад в потоки ионизации и рекомбинации. Пренебрегая энергетическим расположением и другими индивидуальными различиями уровней, оценим величину W по отношению $W = k/k_0$, так как при сохранении всех k_0 уровней атома тройная рекомбинация не подавляется. Тогда в диапазоне $I^* \approx 0.8\text{--}1 \text{ эВ}$ получаем $W = 0.1\text{--}0.053$. Большее значение отвечает стационарной дуге, меньшее — дуге с наложением импульса.

Теперь можно рассчитать вклад тройной рекомбинации в баланс электронов. Скорости возбуждения и диффузии атомов равны (см. уравнение (5)), поэтому можно сопоставить скорость тройной рекомбинации со скоростью возбуждения атомов:

$$\alpha = \alpha_+ n_e^2 / (K_{01} n) = 0.05\text{--}0.06. \quad (15)$$

Указаны численные значения α в центре стационарной дуги, для которой $W \approx 0.1$. Видим, что тройная рекомбинация действительно незначительна на оси разряда, причем основную ответственность за это несет рассмотренная неидеальность плазмы.

При импульсном подогреве $\alpha \approx 0.1$, т.е. вклад тройной рекомбинации, оставаясь по-прежнему несущественным, возрастает в два раза, несмотря на уменьшение константы скорости рекомбинации с ростом T и почти двукратное уменьшение $W \approx 0.053$, обусловленное ростом n_e . Это связано как с десятикратным уменьшением плотности атомов, так и с возрастанием частоты рекомбинации с ростом n_e . Значения α приведены в таблице.

Интерес представляет также сравнение оценок α для разных r , приведенных в таблице. С ростом r концентрация атомов стремительно растет и уже при $r = 0.5 \text{ мм}$ достигает величины $(1.1\text{--}1.5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (см. также рис. 3). Это обуславливает слабую радиальную зависимость α в стационарной дуге, компенсируя усиление рекомбинации из-за спада температуры. Значения α остаются примерно в том же диапазоне $0.06\text{--}0.07$. Надо полагать, что на далекой периферии плазмы

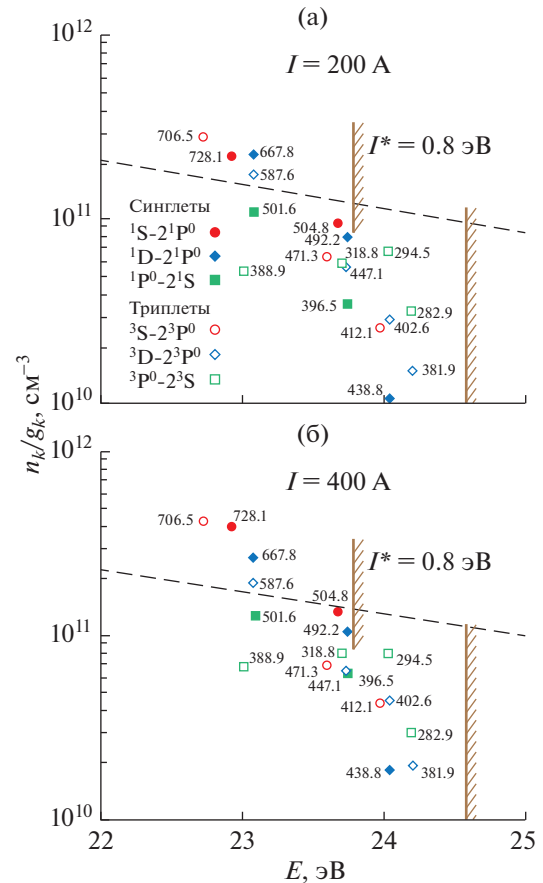


Рис. 4. Распределение населенностей верхних уровней атома He в сильноионизованной плазме на оси стационарной дуги: цифры — длины волн спектральных линий HeI (нм), по интенсивностям которых определялись населенности; штриховая прямая — ионизационное равновесие при n_e^0, T_e^0 ; вертикальные прямые с наклонными штрихами — порог разрушения уровней I^* (а) и порог ионизации атома He в идеальной плазме (б).

тройная рекомбинация будет играть заметную роль (α возрастет).

В плазме с дополнительным импульсным подогревом бурный радиальный рост $n(r)$ компенсируется сильным уменьшением $T(r)$, так что вклад тройной рекомбинации втрое возрастает (см. таблицу). При дальнейшем уменьшении T на периферии плазмы тройная рекомбинация будет, по видимому, преобладать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетическая модель сильноионизованной неравновесной плазмы He в узком дуговом канале [4] дополнена ионизационно-диффузионным балансом атомов, регулирующим отношение n/n_e и поддерживающим высокий уровень $n \sim n_e$, в ~ 500 раз превышающий равновесные значения. Приблизительно решена задача о диффузии атомов в бинар-

ной газовой смеси с учетом амбиполярной диффузии электрон-ионного газа как второго компонента смеси. В результате с использованием измеренных зависимостей $n_e(r)$ и $T(r)$ найдены концентрация атомов в центре дуги и функция $n(r)$, определяемая параметрами плазмы при $r = 0$ и сильно растущая в радиальном направлении, особенно при мощном импульсном подогреве дуги. В двух рассмотренных стационарных токовых режимах по радиусу дуги выявлены изохорические условия. Оценена также неравновесная плотность двукратных ионов $n^{++}/n_e \sim 10^{-3}$. Показано, что вследствие высокой концентрации атомов и разрушения уровней квазистатическими микрополями плазмы тройная рекомбинация в десятки раз слабее альтернативного процесса исчезновения заряженных частиц – амбиполярной диффузии.

Спектроскопические измерения выполнены при поддержке гранта РФФИ 21-79-10281 “Спектроскопия высокого разрешения для диагностики приповерхностной плазмы при взаимодействии мощных потоков неравновесной замагниченной плазмы со стенкой”, разработка теоретического описания плазмы поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 075-01056-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Botticher W., Roder O., Wobig K.H.* Messung der Übergangswahrscheinl. Halbwertsbreiten und Verschiebungen von HeI-Linien // *Z. Phys.* 1963. Bd. 175. № 5. S. 480.
2. *Uhlenbusch J., Fischer E., Hackmann J.* Experimentelle und Theoretische Untersuchungen von Nichtgleichgewichtseffekten an stationären Heliumplasmen unter Normaldruck // *Z. Phys.* 1970. Bd. 238. № 5. S. 404.
3. *Jonkers J., van der Mullen J.A.M.* The Excitation Temperature in (Helium) Plasmas // *JQSRT.* 1999. V. 61. № 5. P. 703.
4. *Коршунов О.В., Чиннов В.Ф., Кавыршин Д.И.* Сильноионизованная дуговая плазма He. Неравновесность, неидеальность и кинетика // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 164.
5. *Коршунов О.В., Чиннов В.Ф., Кавыршин Д.И.* Сильноионизованная дуговая плазма He. Определение температуры в условиях неравновесности и влияния плазменных микрополей // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 3. С. 338.
6. *Исакаев Э.Х., Чиннов В.Ф., Саргсян М.А., Кавыршин Д.И.* Неравновесность сильноионизованной гелиевой плазмы атмосферного давления // *ТВТ.* 2013. Т. 51. № 2. С. 163.
7. *Chinnov V.F., Kavyrshin D.I., Ageev A.G., Korshunov O.V., Sargsyan M.A., Efimov A.V.* Study of Spatial Distributions of Highly Ionized Nonequilibrium Helium Plasma at Atmospheric Pressures // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. 012200.
8. *Korshunov O.V., Chinnov V.F., Kavyrshin D.I., Ageev A.G.* Spectral Measurements of Electron Temperature in Nonequilibrium Highly Ionized He Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. 012199.
9. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 376 с.
10. *Спитцер Л.* Физика полностью ионизованного газа / Пер. с англ. Под ред. Левина М.Л. М.: Мир, 1965. 212 с.
11. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
12. *Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М.* Явления переноса в слабоионизированной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 336 с.
13. *Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф.* Исследование генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения // *ТВТ.* 2010. Т. 48. № 1. С. 105.
14. *Смирнов Б.М.* Свойства газоразрядной плазмы. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 363 с.
15. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
16. *Ферцигер Дж., Канер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах / Пер. с англ. Под ред. Зубарева Д.Н. М.: Мир, 1976. 554 с.
17. *Силин В.П.* Введение в кинетическую теорию газов. М.: Изд-во Физ. ин-та им. Лебедева РАН, 1998. 338 с.
18. *Попов П.В.* Диффузия. М.: МФТИ, 2016. 94 с.
19. *Мак-Даниэль И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах / Пер. с англ. Под ред. Смирнова Б.М. М.: Мир, 1976. 422 с.
20. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. Изд. 4-е. М.: Наука, 1977. 832 с.
21. *Рожанский В.А., Цендин Л.Д.* Столкновительный перенос в частично ионизованной плазме. М.: Энергоатомиздат, 1988. 248 с.
22. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1976. 576 с.
23. *Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров С.А.* Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977.
24. *Арцимович Л.А.* Элементарная физика плазмы. 3-е изд. М.: Атомиздат, 1969. 189 с.
25. *Левич В.Г.* Курс теоретической физики. Т. 1. М.: Наука, 1969.
26. *Дьячков Л.Г., Кавыршин Д.И., Коршунов О.В., Чиннов В.Ф.* Особенности распределения заселенностей атомных уровней в сильноионизованной дуговой плазме гелия // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 4. С. 631.
27. *Дьячков Л.Г.* Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводн. т. I / Под ред. Фортова В.Е. Разд. III.2.5. Непрерывные спектры. М.: Наука, 2000. С. 391.
28. *Дьячков Л.Г.* К расчету вероятности разрушения связанных состояний атома в плазменных микрополях // *ТВТ.* 1997. Т. 35. № 5. С. 823.
29. *Гаврилов В.Е., Гаврилова Т.В.* Растворение спектральных линий сложных атомов в слабонеидеальной плазме // *Опт. и спектр.* 1987. Т. 63. Вып. 4. С. 727.
30. *Гаврилова Т.В.* Анализ экспериментальных данных по вероятностям переходов в атомах инертных газов // *Опт. и спектр.* 1992. Т. 73. Вып. 3. С. 449.
31. *Lankin A., Norman G.* Density and Nonideality Effects in Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 2009. V. 49. № 10. P. 723.
32. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.

УДК 537.52

ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ ИОНИЗАЦИОННЫХ ФРОНТОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ В НАНОСЕКУНДНОМ РАЗРЯДЕ С ПРОТЯЖЕННЫМ ПОЛЫМ КАТОДОМ В АРГОНЕ

© 2022 г. Н. А. Ашурбеков¹, *, М. З. Закарьяева^{1, 2},
К. О. Иминов¹, К. М. Рабаданов¹, Г. Ш. Шахсинов¹

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

²Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

*E-mail: nashurb@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2021 г.

После доработки 17.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

На основе экспериментальных исследований и численного моделирования установлена динамика формирования и развития фронта волны ионизации наносекундного разряда с полым катодом при различных профилях полости катода. Рассчитаны распределения потенциала электрического поля, плотности заряженных частиц, плотности возбужденных атомов в разрядном промежутке и внутри полости катода для электродных систем с катодом с полукруглой или прямоугольной полостью. Показано, что при достижении определенного значения концентрации электронов у поверхности анода формируются волны ионизации и, распространяясь к катоду со скоростью 10^7 см/с, перекрывают разрядный промежуток. Рассчитано распределение плотности и средней энергии электронов по центру разрядного промежутка. Установлено, что распределение плотности заряженных частиц в промежутке и структура разряда существенно зависят от геометрии поверхности катода. Показано, что катод с прямоугольной полостью позволяет получить однородный плоский плазменный столб по центру промежутка с более высокой концентрацией заряженных частиц. Проведено сравнение результатов эксперимента и численного моделирования, показано, что они качественно согласуются между собой.

DOI: 10.31857/S0040364422050015

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время плазменные источники на основе высоковольтных наносекундных разрядов в газах представляют не только научный, но также и практический интерес [1, 2]. Наносекундный разряд с протяженным полым катодом при низких и средних давлениях газа может быть использован, в частности, как источник ленточных электронных пучков для создания за сетчатым анодом химически активного “плазменного листа” [3, 4]. Такой плоский “плазменный лист” является востребованным, например, при очистке и стерилизации поверхностей, инактивации микроорганизмов на живых тканях, модификации поверхностей и приповерхностных слоев материалов, разложении органических соединений [5, 6]. В последние годы значительное развитие получили также плазменные технологии на основе низкоэнергетических источников ионных потоков для проведения различных прецизионных технологических операций, например, в технологиях атомно/молекулярно-слоевого осаждения и травления поверхности материалов микро- и наноэлек-

троники [7, 8]. Для таких технологических приложений требуются источники ионных потоков с управляемой энергией ионов. Одним из эффективных источников потоков низкоэнергетических ионов может служить пучковая плазма в аргоне с пространственной конфигурацией в виде “плазменного листа”, которая выступает в роли широкоапертурного эмиттера ионов в поперечном направлении [9, 10].

Поэтому данные об основных параметрах плазмы и о динамике их пространственно-временного распределения в промежутке между электродами и в полости катода крайне важны как с точки зрения оптимизации работы реакторов на основе наносекундного разряда с протяженным полым катодом, так и для более глубокого понимания физических процессов, лежащих в основе развития и функционирования этого типа разрядов.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию и численному моделированию динамики формирования и особенностей пространственно-временного распределения основных параметров высоковольтного наносекундно-

го разряда с протяженным полым катодом с различной геометрией полости внутри катода. На основе сопоставления полученных результатов можно определить выбор оптимальной электродной системы для генерации пучков ускоренных электронов в поперечном наносекундном разряде в аргоне.

ЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В поиске эффективных газоразрядных систем, в которых формируются электронные пучки непосредственно в газовой среде в процессе электрического пробоя газа, важную роль играет выбор конкретной схемы разряда и соответствующей электродной системы. При выполнении данной работы были исследованы разряды с различными электродными системами, отличающимися профилем поверхности катода. Схематично виды электродных систем приведены на рис. 1а. Электродная система состоит из анода в виде плоской пластины длиной 5 см, шириной 2 см и толщиной 0.5 см и катода, представляющего собой цилиндрический стержень длиной 5 см с диаметром 1.2 см, вдоль которого в первом случае прорезана полость полукруглой формы радиусом 0.3 см, во втором случае – полость прямоугольной формы шириной 0.2 см и глубиной 0.6 см (рис. 1а).

Разрядная камера представляла собой кварцевую трубку диаметром 5 см, в которую помещена электродная система из двух алюминиевых электродов, расположенных на расстоянии 0.6 см друг от друга (рис. 1б). Конструкция разрядной камеры

позволяла наблюдать пространственную структуру разряда и регистрировать пространственное распределение оптического излучения в разрядном промежутке и внутри полости катода.

Экспериментальная установка состоит из генератора высоковольтных наносекундных импульсов напряжения (ГИН), собранного по схеме Блюмляйна, генератора синхронизации ГИС, разрядной камеры, системы напуска и откачки газа и контроля давления газа, систем диагностики электрических и оптических характеристик разряда. Подробное описание экспериментальной установки приведено, например, в [11].

Откачка системы производилась с помощью вакуумного поста TSM 3A 1001 на основе турбомолекулярного насоса, разрядная камера перед проведением экспериментов откачивалась до 10^{-4} Торр. Кроме этого, после каждой серии измерений производилось обновление газа в разрядной камере.

Измерения тока разряда и напряжения на разрядном промежутке производились с помощью омического шунта и калиброванного делителя напряжения. В качестве регистрирующих приборов использовались двухканальный аналогово-цифровой преобразователь (ЦЗО АСК-3151), подключенный к персональному компьютеру, и широкополосный осциллограф модели Tektronix-TDS 3032В. Для исследования пространственно-временной динамики развития наносекундного разряда использовалась высокоскоростная фотокамера модели PI-MAX3 Princeton Instruments.

Исследовался импульсно-периодический разряд наносекундной длительности с частотой повторения 50 Гц. Такая частота повторения разряда, с одной стороны, обеспечивает стабильную регистрацию слабого свечения разряда в начальных стадиях за счет накопления оптического сигнала в системе регистрации, с другой – полную рекомбинацию плазмы и гибель метастабильных частиц в промежутке между импульсами тока (за времена $\approx 2 \times 10^{-2}$ с).

Выполнены экспериментальные исследования электрических характеристик и пространственно-временной структуры поперечного наносекундного разряда с протяженным полым катодом с двумя формами полости в катоде при различных амплитудах прикладываемого напряжения и давлениях газа в аргоне. На рис. 2 в качестве примера приведены характерные осциллограммы напряжения горения и разрядного тока и пространственное распределение оптического излучения разряда в аргоне при давлении $p = 5$ Торр. Из осциллограмм видно, что время формирования пробоя и длительности импульсов напряжения горения и разрядного тока в обоих случаях качественно совпадают. Но для пробоя разрядного промежутка при катоде с полукруглой полостью требуются более высокие значения при-

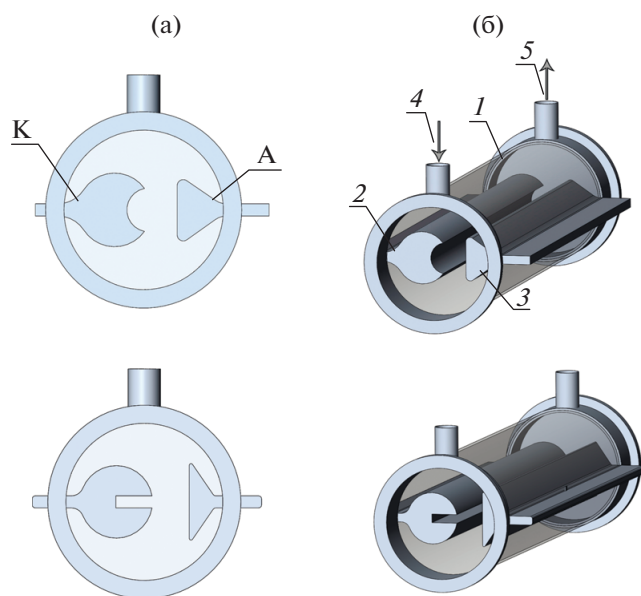


Рис. 1. Схемы электродных систем (а) и вид разрядной камеры (б): 1 – кварцевая труба; 2 – катод; 3 – анод; 4, 5 – напуск и откачка газа.

кладываемого напряжения. Использование катода с прямоугольной полостью приводит к уменьшению напряжения пробоя примерно на 400 В и увеличению амплитуды импульса тока почти в семь раз (рис. 2а). Электродная система с катодом с прямоугольной полостью позволяет при меньших значениях прикладываемого напряжения получить более высокие плотности тока. Из вольт-амперных характеристик можно оценить примерные значения основных параметров разрядов с катодом при различной геометрии полости. Полученные оценочные значения параметров, соответствующие максимуму импульса тока, приведены в таблице.

Плотность тока $j_D = I_D/S$ вычислялась по экспериментальным значениям силы тока I_D и площади поперечного сечения разряда S . Дрейфовая скорость электронов определялась по графикам, исходя из величины приведенной напряженности электрического поля E/N , где N – концентрация атомов газа [12, 13]. При определении значений E в плазменном столбе принималось во внимание, что в разряде с полым катодом почти все приложенное к промежутку напряжение приходится на область катодного падения потенциала (КПП). Для оценок были взяты значения падения напряжения на плазменном столбе $U_p \sim U_D/5$ [14]. Концентрация свободных электронов в разряде оценивалась по проводимости плазмы $j_D = en_e v_{dr}$, где e – заряд электрона, n_e – концентрация свободных электронов, v_{dr} – дрейфовая скорость электронов.

Характерные распределения оптического излучения в разрядном промежутке показывают, что для катода с полукруглой полостью узкая светящаяся область проходит вдоль всей внутренней поверхности полости и потом от обоих краев полости распространяется до поверхности анода. По центру разрядного промежутка при этом наблюдается темное пространство, которое доходит до поверхности анода. Разряд идет в основном с краев полукруглой полости и замыкается на аноде. В разряде с катодом с прямоугольной полостью картина пространственного распределения оптического излучения существенно меняется. Оптическое излучение разряда заполняет полость катода с максимальной интенсивностью у выхода из полости. При этом у поверхности анода также наблюдается небольшая светящаяся область, отделенная областью темного пространства от светящейся области у катода. В прямоугольной по-

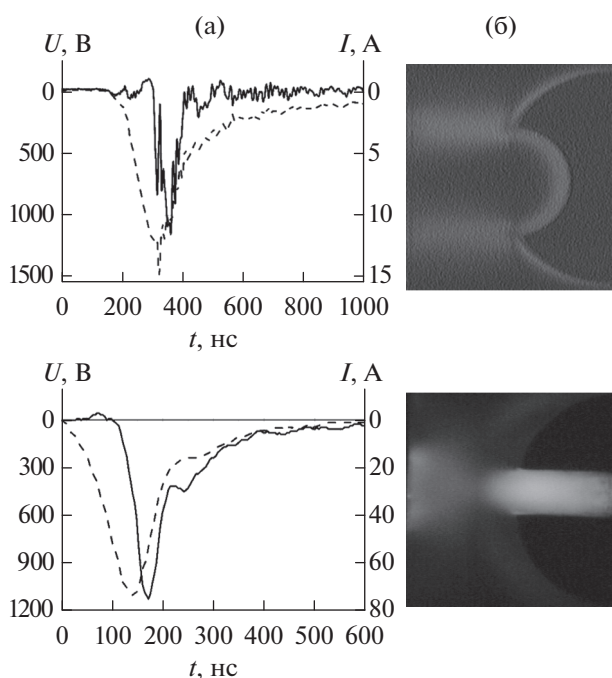


Рис. 2. Осциллограммы (а) напряжения горения (штриховая линия) и разрядного тока (сплошная линия); (б) – пространственное распределение оптического излучения разряда в аргоне ($p = 5$ Торр).

лости формируется плотный плазменный столб, который играет роль плазменного катода, и это приводит к локализации разряда по центру промежутка (рис. 2б).

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Численное моделирование разрядного устройства проводилось в программной среде Comsol Multiphysics с использованием специального модуля Plasma [15]. Геометрия области моделирования выбрана исходя из реальных размеров разрядной камеры и электродных систем, использованных для экспериментальных исследований (см. рис. 1).

Численная модель представляет собой гидродинамическое описание плазмы разряда с решением дрейфово-диффузионного уравнения для электронной плотности и плотности энергии электронов. Также данная система дополняется уравнением Максвелла–Стефана, которое описывает транспорт тяжелых частиц (ионов, возбужденных атомов, атомов в основном состоянии и т.д.), и

Оценочные значения параметров плазмы

Форма полости	I_D , А	U_D , В	J_D , А/см ²	E/N , Тд	v_{dr} , 10 ⁶ см/с	n_e , 10 ¹³ см ⁻³
Полукруглая	12	1500	2.4	134	8.7	0.2
Прямоугольная	73	1100	14.6	66	5.2	1.8

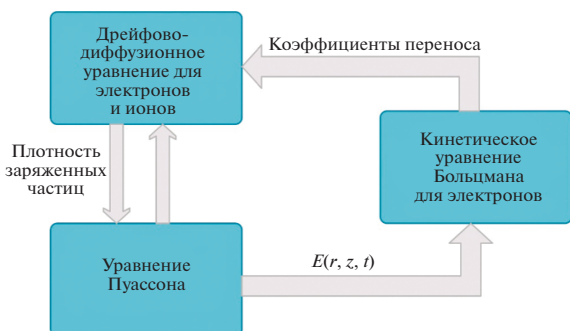


Рис. 3. Схематическая диаграмма итерационного процесса при моделировании.

уравнением Пуассона для расчета потенциала плазмы. Эти уравнения образуют замкнутую систему уравнений, которую можно решить относительно концентрации электронов, плотности энергии электронов, массовой доли тяжелых частиц и потенциала электрического поля. Транспортные коэффициенты электронов (коэффициенты подвижности и диффузии) рассчитывались при помощи функции распределения электронов (ФРЭ). В свою очередь для нахождения ФРЭ было проведено численное решение кинетического уравнения Больцмана для электронов с использованием программы Matlab. Следует отметить, что временная эволюция функции распределения электронов по энергиям учитывается в целом ряде исследований при разработке программ моделирования кинетики газового разряда, например [16]. Подробно математическая модель описана в работах [17, 18]. Принципиальная схема, показывающая циклы итераций при решении данной задачи приведена на рис. 3.

Для корректного решения математической задачи использовались следующие начальные и граничные условия:

– для плотности плазмы: $n_e(t = 0, x, y) = n_i(t = 0, x, y) = n_0$, где $n_0 \sim 10^8 \text{ см}^{-3}$ – начальная фоновая плотность плазмы, определяемая остаточными процессами в газоразрядной системе при частотно-периодическом режиме создания плазмы;

– для электрического поля: $V = 0$ – потенциал на стенках катода, $V = U(t)$ – потенциал на стенке анода, который задается по измеренной величине импульса напряжения на аноде.

Для моделирования строится треугольная сетка в области моделирования и запускается вычислительный цикл с заданным шагом по времени. Рассчитываются значения потенциала электрического поля и плотности заряженных частиц в каждой внутренней узловой точке сетки. Также при моделировании учитываются упругие столкновения электронов с атомами аргона, процессы электронного возбуждения, прямой и ступенча-

той ионизации атомов аргона, электронная дезактивация метастабильных состояний атомов и пеннинговская ионизация. Кроме того, учитываются гибель заряженных частиц в результате рекомбинации в объеме и на поверхности электродов, а также вторичная электронная эмиссия с поверхности катода с коэффициентом 0.02.

При численном моделировании шаг сетки меняется в пределах $(1-9) \times 10^{-3} \text{ см}$, а шаг по времени берется 10^{-12} с . Итерационный процесс уточнения значений вычисляемых параметров прекращается при достижении заданной точности. Для приведенных в данной работе результатов расчета относительная точность составляет 10^{-4} .

Форма импульса напряжения при моделировании задавалась такой же, как и в эксперименте (рис. 1а). Для вычисления таких параметров плазмы, как напряжение и ток разряда, использовалось следующее выражение: $U = U_0 - I_p R_b$, где U_0 – напряжение источника напряжения, I_p – ток разряда, R_b – балластное сопротивление.

На рис. 4 представлены результаты моделирования распределения потенциала электрического поля вдоль центра разрядного промежутка. Они позволяют проследить динамику проникновения электрического поля в полость катода и оценить максимальные значения поля в полости различной формы. Поле проникает в полукруглую полость катода сразу после его приложения к промежутку, но первые 100 нс поле растет в основном в промежутке между электродами. Затем оно начинает быстро расти и в полости катода, а через 200 нс достигает максимального значения 700 В у основания полости. Далее с падением прикладываемого внешнего электрического поля происходит постепенное уменьшение поля и в промежутке, и в полости соответственно (рис. 4а). В разряде с прямоугольным полым катодом картина такая же, как и в случае с полукруглой полостью, с тем лишь отличием, что поле проникает в полость катода с небольшой задержкой по времени. Также у основания

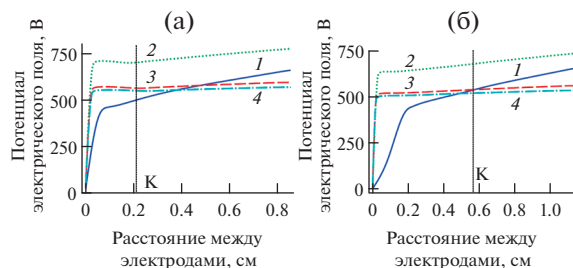


Рис. 4. Результаты численного моделирования распределения потенциала электрического поля: (а) – катод с полукруглой полостью; (б) – катод с прямоугольной полостью; 1 – 150 нс, 2 – 200, 3 – 250, 4 – 300.

прямоугольной полости максимального значения 620 В поле достигает через 200 нс (рис. 4б).

Результаты моделирования распределения потенциала электрического поля показывают, что в полукруглую полость электрическое поле проникает быстрее и достигает у основания более высоких значений. Дальнейшее уменьшение поля после достижения максимума в полости и в промежутке практически не зависит от формы полости катода.

На рис. 5 приведена динамика пространственно-временного распределения плотности заряженных частиц в промежутке и в полости катода. Через 120 нс формируются своеобразные структуры разряда с неравномерным распределением плотности плазмы. Из рисунка видно, что при достижении концентрации электронов $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ плазма проникает в полость катода, в результате плазменный столб заполняет полость и вдоль стенку полости формируется область катодного падения потенциала с толщиной $l_c = 0.024 \text{ см}$ [19]. При этом концентрация электронов в области максимальной ионизации в разряде с катодом с прямоугольной полостью почти на порядок выше, чем в разряде с катодом с полукруглой полостью (рис. 5). По результатам моделирования распределения плотности заряженных частиц в промежутке видна структура разряда. У поверхности катода образуется узкая область КПП, затем область отрицательного свечения и за ней положительный плазменный столб (рис. 5). В разряде с катодом с полукруглой полостью плазменный столб формируется между краями полости и анодом и делится на две части областью пониженной ионизации, расположенной по центру промежутка. В разряде с катодом с прямоугольной полостью после проникновения в полость волна ионизации распространяется по ее боковым поверхностям и после достижения основания полости возникает отраженная волна, в результате прямоугольная полость заполняется плотной плазмой с максимальной концентрацией свободных электронов $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ у выхода из полости. В промежутке плазменный столб стягивается к центру и замыкается на аноде. Таким образом, после формирования пробоя структура разряда в обоих случаях существенно различна, что указывает на важную роль геометрии полости при формировании пробоя и структуры разряда.

Электроны, эмитированные с боковых поверхностей прямоугольной полости, без столкновений проходят область КПП ($l_c = 0.024 \text{ см} < \lambda = 0.030 \text{ см}$, где λ — длина свободного пробега электронов) и ускоряются, затем отражаются в обратном поле с противоположной стороны, совершая колебательные движения в полости катода, и многократно возвращаются в область отрицательного свечения. В результате таких осцилляций электронов внутри полости катода происходит многократное

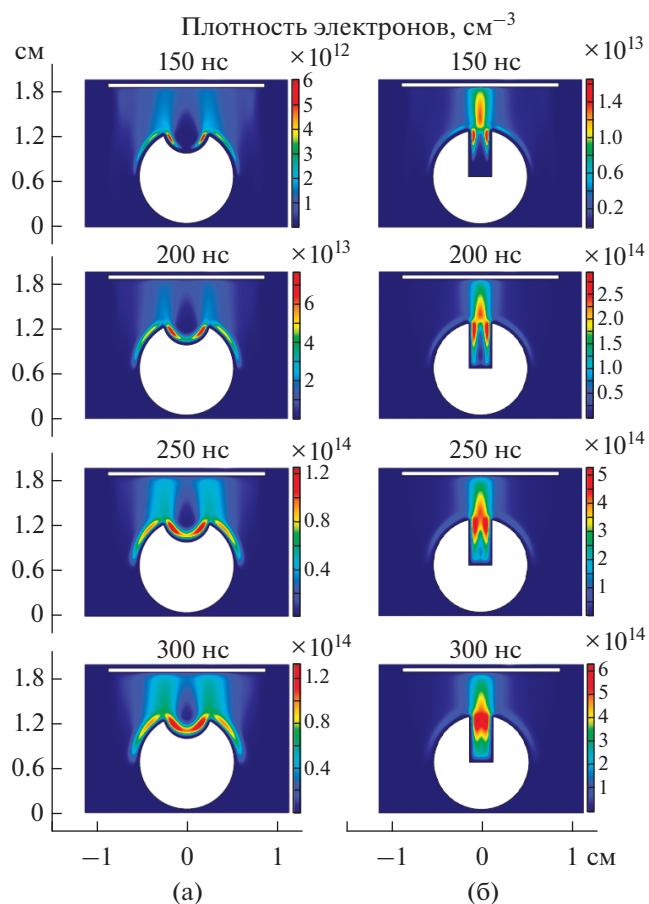


Рис. 5. Результаты численного моделирования динамики пространственно-временного распределения плотности электронов: (а) — катод с полукруглой полостью, (б) — катод с прямоугольной полостью.

увеличение ионизации газа, при этом области отрицательного свечения у боковых поверхностей щели перекрываются и в полной мере проявляется эффект полого катода. В результате в полости формируется плотная плазма, играющая роль плазменного катода, и это приводит к формированию плазменного столба по центру промежутка. В случае катода с полукруглой полостью электроны, эмитированные с поверхности полости, также без столкновений проходят область КПП, ускоряются и выносятся внешним полем из полости в промежуток между электродами. Электроны в полости не совершают колебательных движений, не проявляется эффект полого катода, и, как следствие, в полости не формируется плотная плазма. В основном разряд идет с краев полости и замыкается на поверхности анода (рис. 5а). Пространственные структуры разрядов, полученные численным моделированием (рис. 5), хорошо согласуются со структурами, наблюдаемыми в эксперименте (рис. 2б). Хорошее соответствие построенной модели исследуемому экспериментально разряду подтверждает

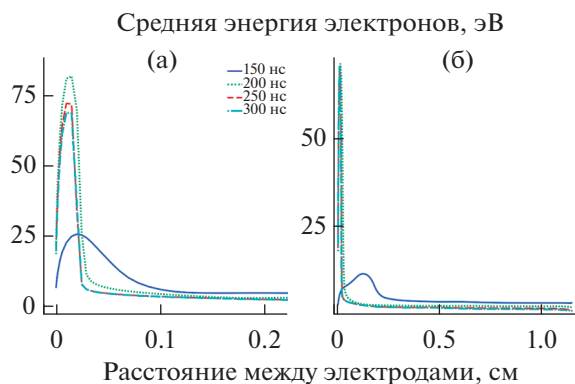


Рис. 6. Результаты численного моделирования распределения средней энергии электронов по центру разрядного промежутка: (а) — катод с полукруглой полостью, (б) — катод с прямоугольной полостью.

ся и согласием оценочных значений концентраций электронов, полученных из осциллограмм разряда при максимуме тока (таблица) с результатами моделирования при $t = 150$ нс (рис. 5).

Результаты моделирования распределения средней энергии электронов по центру разрядного промежутка (рис. 6) показывают, что на начальных стадиях пробоя, пока волна ионизации распространяется от анода к катоду, генерация ускоренных электронов происходит на фронте волны ионизации. Это хорошо видно особенно для разряда с катодом с прямоугольной полостью (рис. 6б). С продвижением волны ионизации средняя энергия электронов во фронте растет до 15 эВ. Когда плазменный фронт достигает дна полости, в обоих случаях формируется катодный слой и эмитированные вторичные электроны проходят область КПП без столкновений и ускоряются до энергий $\varepsilon = eU_k$, где U_k — величина КПП. Примерно через 200 нс основным источником ускоренных электронов становится область КПП, и средняя энергия электронов в катодном слое в обоих случаях достигает 70–80 эВ (рис. 6).

Результаты численного моделирования распределения плотности возбужденных атомов по центру разрядного промежутка приведены на рис. 7. Из рисунка видно, что в момент времени $t = 150$ нс концентрация возбужденных атомов максимальна у входа в полость катода, причем в разряде с катодом с прямоугольной полостью концентрация в семь раз выше и имеет ярко выраженный максимум (рис. 7б). Примерно к этому времени волна ионизации достигает поверхности катода и атомы возбуждаются электронами, ускоренными на фронте волны ионизации.

Динамика дальнейшего распределения плотности возбужденных атомов по центру разрядного промежутка отличается для рассматриваемых разрядов. В разряде с катодом с полукруглой по-

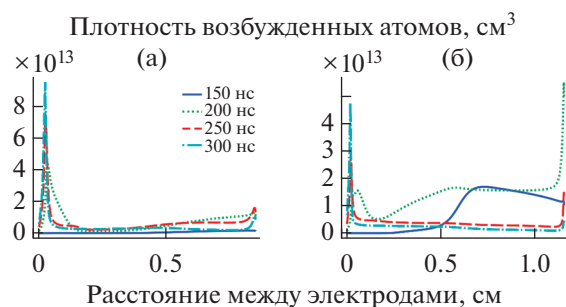


Рис. 7. Результаты численного моделирования распределения плотности возбужденных атомов для блока энергетических состояний Ar ($3p^54s$) по центру разрядного промежутка: (а) — катод с полукруглой полостью, (б) — катод с прямоугольной полостью.

лостью идет рост концентрации возбужденных атомов внутри полости катода, особенно у основания полости, и примерно через 300 нс устанавливается характерное их пространственное распределение с резким пиком плотности $\sim 10^{14}$ см⁻³ у основания полости (рис. 7а). Внутри полости катода и в разрядном промежутке плотность возбужденных атомов на порядок меньше и составляет величину $\sim 5 \times 10^{12}$ см⁻³. В разряде с катодом с прямоугольной полостью в аналогичных условиях концентрация возбужденных атомов ведет себя сложным образом. После достижения волной ионизации катода идет рост концентрации возбужденных атомов в основном в промежутке между электродами, и при $t = 170$ нс она достигает $\sim 3.5 \times 10^{13}$ см⁻³ (рис. 7б). В дальнейшем в промежутке концентрация уменьшается, а в полости катода и у поверхности анода растет. В результате устанавливается распределение с двумя выраженными максимумами у поверхности анода и у основания полости катода. К такому распределению плотности возбужденных атомов по центру приводит наличие в промежутке двух областей ускорения электронов: области КПП у основания щели и области падения потенциала у границы плазменного столба. Часть вытягиваемых из области КПП ускоренных электронов достигают анода ($\lambda \sim 0.68$ см — длина пробега ускоренных электронов [19]) и обеспечивают ионизацию во всем промежутке, особенно у поверхности анода, что компенсирует ионные потери на катоде. В общем, в разряде с катодом с полукруглой полостью концентрация возбужденных атомов выше у основания полости, а в разряде с катодом с прямоугольной полостью — выше в промежутке между электродами и особенно у поверхности анода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью экспериментальных исследований и численного моделирования установлена

динамика формирования наносекундного разряда. При достижении определенной концентрации электронов у поверхности анода формируются волны ионизации, которые распространяются к катоду со скоростью 10^7 см/с и перекрывают промежутки. Выявлены интересные особенности формирования разряда в прямоугольной полости катода. Показано, что в обоих случаях в разряде имеются источники ускоренных электронов, в начале пробоя это фронт волны ионизации, а после формирования катодного слоя это область КПП. Рассчитано распределение плотности и средней энергии электронов по центру разрядного промежутка. Установлено, что распределение плотности заряженных частиц в промежутке и структура разряда существенно зависят от геометрии поверхности катода. Катод с прямоугольной полостью позволяет получить однородный плоский плазменный столб по центру промежутка с более высокой концентрацией заряженных частиц. Такой плоский плазменный столб можно эффективно использовать в плазменных технологиях для решения различных прикладных задач.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-32-90179.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tarasenko V.* Runaway Electrons in Diffuse Gas Discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2020. V. 29. P. 034001.
2. *Korolev Y.D., Koval N.N.* Low-pressure Discharges with Hollow Cathode and Hollow Anode and Their Applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. P. 323001.
3. *Климов А.С., Ломаев М.И., Окс Е.М., Андрейчик А.П.* Параметры пучковой плазмы, формируемой форвакуумным плазменным источником ленточного электронного пучка в системе транспортировки без магнитного поля // *ЖТФ.* 2017. Т. 87. № 2. С. 192.
4. *Ashurbekov N.A., Iminov K.O., Shakhshinov G.S., Ramazanov A.R.* Low-energy Ions Source of Plane Geometry on the Basis of Plasma-beam Discharge with a Slot Cathode // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1115. P. 022036.
5. *Weltmann K.D., Kolb J.F., Holub M. et al.* The Future for Plasma Science and Technology // *Plasma Process. Polym.* 2018. V. 16. P. 1800118.
6. *Adamovich I., Baalrud S.D., Bogaerts A. et al.* The 2017 Plasma Roadmap: Low Temperature Plasma Science and Technology // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 323001.
7. *Rauf S., Balakrishna A., Agarwal A., Dorf L., Collins K., Boris D.R., Walton S.G.* Three-Dimensional Model of Electron Beam Generated Plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. P. 065006.
8. *Dorf L., Wang J.-C., Rauf S., Monroy G.A., Zhang Y., Agarwal A., Kenney J., Ramaswamy K., Collins K.* Etching with Atomic Precision by Using Low Electron Temperature Plasma // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 274003.
9. *Agarwal A., Bera K., Kenney J., Likhanskii A., Rauf S.* Modeling of Low Pressure Plasma Sources for Microelectronics Fabrication // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 424001.
10. *Faraz T., Roozeboom F., Knoops H.C.M., Kessels W.M.M.* Atomic Layer Etching: What Can We Learn from Atomic Layer Deposition? // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2015. V. 4. P. N5023.
11. *Аиуурбеков Н.А., Иминов К.О., Кобзев О.В., Кобзева В.С.* Формирование высокоэнергетичных электронов в поперечном наносекундном разряде с щелевым катодом при средних значениях давления рабочего газа // *ЖТФ.* 2010. Т. 80. № 8. С. 63.
12. *Kucukarpaci H.N., Saelee H.T., Lucas J.* Electron Swarm Parameters in Helium and Neon // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1981. V. 14. P. 9.
13. *Yanguas-Gil Á., Cotrino J., Alves L.L.* An Update of Argon Inelastic Cross-Sections for Plasma Discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 1588.
14. *Цендин Л.Д.* Нелокальная кинетика электронов в газоразрядной плазме // *УФН.* 2010. Т. 180. № 2. С. 139.
15. COMSOL Multiphysics Reference Manual. Version 5.5. COMSOL, Inc. www.comsol.com
16. *Степанов Д.С., Школьников Э.Я.* Разработка кинетической модели плазмы СВЧ-разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса с учетом временной эволюции функции распределения электронов // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 1. С. 12.
17. *Ashurbekov N.A., Iminov K.O., Zakaryaeva M.Z., Ramazanov A.R., Shakhshinov G.S.* The Dynamics of Ionization Waves Formation in a Transverse Nanosecond Plasma-beam Discharge with a Slotted Cathode in Argon // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1393. P. 012001.
18. *Ashurbekov N.A., Iminov K.O., Shakhshinov G.S., Zakaryaeva M.Z., Rabadanov K.M.* The Dynamics of a Nanosecond Gas Discharge Development with an Extended Slot Cathode in Argon // *Plasma Sci. Technol.* 2020. V. 22. P. 125403.
19. *Тарасенко В.Ф., Яковленко С.И.* Механизм убегания электронов в плотных газах и формирование мощных субнаносекундных электронных пучков // *УФН.* 2004. Т. 174. № 9. С. 953.

УДК 533.932

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ

© 2022 г. И. И. Файрушин^{1, 2, *}¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: fairushin_ilmaz@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Разработана простая аналитическая модель, описывающая эмиссию электронов с поверхности двухкомпонентных наночастиц в термической пылевой плазме. Рассчитаны концентрации свободных электронов в плазме в зависимости от состава наночастиц, их размеров и равновесной температуры системы. Установлен немонотонный характер зависимости концентрации эмитированных электронов от концентрации наночастиц.

DOI: 10.31857/S0040364422050209

ВВЕДЕНИЕ

Термическая плазма, содержащая частицы конденсированного вещества разных размеров, широко распространена в природе и используется во многих технологических процессах [1–13]. Например, синтез наночастиц различных веществ в термической плазме атмосферного давления позволяет эффективно получать необходимые по составу и размеру частицы [14–20]. При этом повышенный интерес вызывают так называемые композитные наночастицы, которые могут состоять из двух или более различных веществ [17–20]. Такие композитные нано- или микрочастицы находят применение, например, в электронных и механических приложениях [18, 19].

Пребывание частиц в термической плазме неизбежно приводит к их зарядке. Одним из ключевых механизмов приобретения заряда нано- и микрочастицами в газе высокой температуры является термоэлектронная эмиссия [14]. Термоэmissionная зарядка частиц в плазме исследуется начиная с 60-х годов прошлого века [21]. Приобретение наночастицами электрического заряда за счет эмиссии электронов сильно влияет на электрофизические свойства системы в целом и на электропроводность в частности.

Наиболее распространенным подходом к описанию процесса зарядки пылевых частиц в результате термоэлектронной эмиссии является модель Ричардсона [4–7, 21]. В основе данной модели лежит уравнение Пуассона–Больцмана и формула Ричардсона для концентрации электронов у поверхности твердого тела [21]. Альтернативным подходом может служить метод описания на основе модели “желе” для конденсированных

частиц. Модель “желе”, как правило, использовалась для описания электронных свойств границ раздела и поверхностей массивных конденсированных сред, а также атомных кластеров металла. Здесь необходимо отметить работы [22–32]. Для микронных частиц в плазме указанная модель была впервые применена в работах [9–12]. Преимуществом этой модели является то, что в ней могут учитываться особенности внутреннего строения частиц. Так, в [12] рассмотрены полые частицы. В настоящей работе рассмотрены сферические наночастицы, состоящие из двух веществ с разной концентрацией свободных электронов. Для простоты рассматриваются концентрации электронов, которые ниже порога вырождения, и к ним применима статистика Больцмана. Для частиц, состоящих из одного вещества, модель представлена в работах [9–12].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Окружающий частицы буферный газ предполагается нейтральным при всех рассмотренных температурах системы. В качестве пылевой подсистемы рассматриваются наночастицы, представляющие собой двуслойные сферы с внутренним радиусом R_1 , являющимся границей раздела двух полупроводников n -типа с разной концентрацией свободных носителей заряда (электронов проводимости), и внешним радиусом частицы R (рис. 1).

Как и в работах [9–13], в основе расчетной модели лежит уравнение Пуассона–Больцмана для электрического потенциала ϕ в сферически симметричной постановке с началом отчета координаты r в центре частицы:

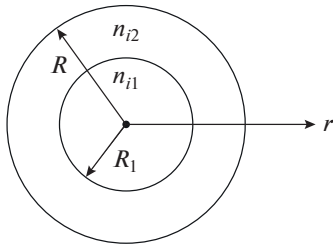


Рис. 1. Модель двухкомпонентной наночастицы.

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} \left(n_{e0} e^{\frac{q\phi}{kT}} - n_i \right). \quad (1)$$

Здесь q – абсолютное значение заряда электрона; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость, которая для рассматриваемой системы принимается равной единице; k – постоянная Больцмана; T – температура системы, одинаковая для всех компонент; n_{e0} – концентрация электронов проводимости при $\phi = 0$. Среднее расстояние между частицами $2l$. Плотность ионов положительного фона n_i двухкомпонентных частиц задается следующим образом:

$$n_i = \begin{cases} n_{i1} & \text{при } 0 \leq r < R_1, \\ n_{i2} & \text{при } R_1 \leq r \leq R, \\ 0 & \text{при } R < r \leq l. \end{cases}$$

На потенциал накладываются начальные и граничные условия: $\phi(0) = 0$, $\phi'(0) = 0$, $\phi'(l) = 0$. Полагая, что

$$\left| \frac{q\phi}{kT} \right| \ll 1, \quad (2)$$

правую часть уравнения (1) можно линеаризовать. Далее, приводя его к безразмерному виду, получаем аналитические выражения для решения

$$\psi(x) = B \left(\frac{e^{ax} - e^{-ax}}{x} - 2a \right) \text{ при } 0 \leq x < x_1,$$

$$\psi(x) = \frac{C_+ e^{ax} + C_- e^{-ax}}{x} + b(1 - 2B) - 1 \text{ при } x_1 \leq x \leq 1,$$

$$\psi(x) = D \frac{e^{ax} + F e^{-ax}}{x} - 1 \text{ при } 1 < x \leq \lambda.$$

Здесь

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{q\phi}{kT}, \quad a = \sqrt{\frac{q^2 R^2 n_{e0}}{\epsilon_0 kT}}, \quad b = \frac{n_{i2}}{n_{i1}}, \\ x &= \frac{r}{R}, \quad x_1 = \frac{R_1}{R}, \quad \lambda = \frac{l}{R}; \\ B &= \frac{G}{2a(1 + G + F)}; \quad F = \frac{a\lambda - 1}{a\lambda + 1} e^{2a\lambda}; \\ G &= b \left((a - 1)e^a - F(a + 1)e^{-a} \right) + \\ &+ (b - 1) \left(F(ax_1 + 1)e^{-ax_1} - (ax_1 - 1)e^{ax_1} \right); \end{aligned}$$

$$C_{\pm} = \frac{(b - 1)(2Ba - 1)(ax_1 \pm 1)}{2ae^{\pm ax_1}} \pm B;$$

$$D = \frac{C_+(a - 1)e^a - C_-(a + 1)e^{-a}}{(a - 1)e^a - F(a + 1)e^{-a}}.$$

В качестве заряда пылевой частицы Z_d в единицах элементарного заряда примем заряд, находящийся внутри сферы радиусом R . Тогда

$$Z_d = \frac{4\pi R \epsilon_0 kT}{q^2} \left(C_+(a - 1)e^a - C_-(a + 1)e^{-a} \right).$$

Так как в рассматриваемом случае пренебрегается ионизацией буферного газа и, соответственно, свободные электроны в плазме появляются только за счет эмиссии из наночастиц, то средняя концентрация электронов в пространстве между частицами может быть вычислена как

$$n_{ed} = n_d Z_d,$$

где n_d – концентрация пылевых частиц. Далее рассчитываются n_{ed} при различных параметрах системы. Для простоты допускаем, что объемы обоих составляющих частицу компонент равны между собой, т.е. $R_1 = R/\sqrt{2}$. Значение параметра λ напрямую связано с объемной долей пылевых частиц во всей системе. Значения n_{i1} и n_{i2} берутся исходя из условия невырожденности электронной подсистемы. Исследуем следующий диапазон этих величин: $n_{i1,2} = 10^{21} - 9 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, причем средняя концентрация остается постоянной и составляет $n_i = 5 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Следует отметить, что реальных веществ с такой концентрацией свободных носителей заряда при рассмотренных температурах в природе не существует. Однако данная модель может описать ряд эффектов на качественном уровне, которые могут проявляться, например, в термической плазме с биметаллическими наночастицами. Остальные параметры заданы исходя из корректного выполнения условия (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны результаты расчетов средней концентрации свободных электронов в пространстве между частицами в зависимости от соотношений между n_{i1} и n_{i2} при разных температурах и радиусах наночастиц. Наиболее эффективно частицы испускают электроны, когда максимальна величина n_{i2} . Данный эффект связан с тем, что слой частицы с большей начальной концентрацией свободных электронов непосредственно контактирует с окружающим газом. Также обнаруживается сильная зависимость этого эффекта от размеров наночастиц и температуры системы. Для частиц меньшего размера и при более высокой температуре эффект проявляется в меньшей степени. Объясняется это следующим образом: эмиссия электронов в окружающую плазму, которая во многом связана с давлением электронного газа внутри частиц, обеспечивается в этих случаях в основном за счет высокой температуры и более высокого

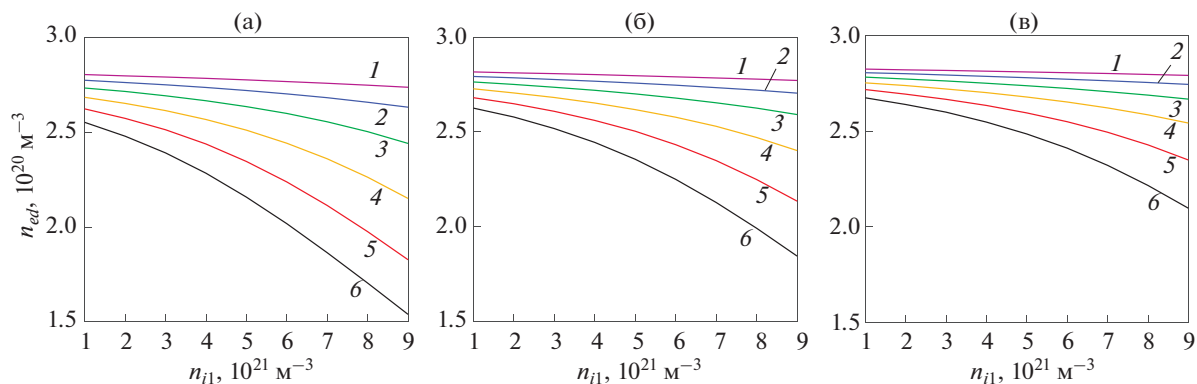


Рис. 2. Зависимость концентрации свободных электронов от плотности ионов положительного фона в центральной области наночастиц при $T = 2000$ К (а), 2500 (б), 3000 (в) и $R = 50$ нм (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5), 100 (6).

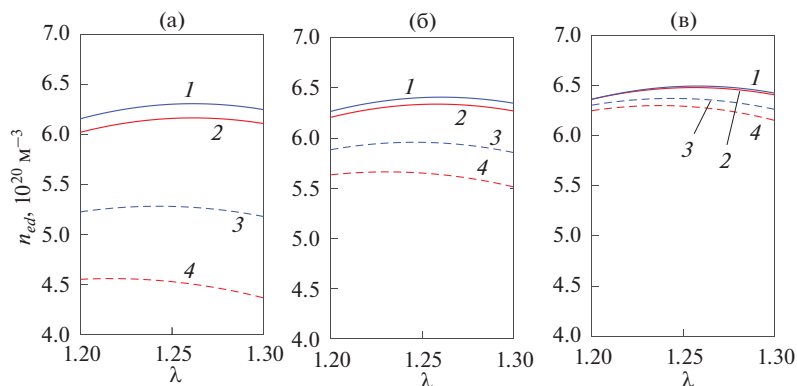


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных электронов от расстояния между наночастицами при $R = 50$ (1, 2) и 100 нм (3, 4), $T = 2000$ (1, 3) и 3000 К (2, 4); (а) — $n_{i1} = 9n_{i2}$, (б) — $n_{i1} = n_{i2}$, (в) — $n_{i1} = n_{i2}/9$.

градиента концентрации свободных электронов у поверхности для более мелких частиц [9].

Расчеты показали, что зависимость концентрации свободных электронов в пространстве между пылевыми частицами от концентрации пылевых частиц имеет максимум при некотором значении, соответствующем определенному значению λ . Концентрация свободных электронов в пространстве между частицами увеличивается при уменьшении значения λ . Однако если концентрация частиц становится достаточно большой, то ее дальнейшее увеличение приводит к уменьшению концентрации свободных электронов в плазме. Это объясняется тем, что при близком расположении частиц друг к другу на эмиссию электронов от одной частицы существенное влияние оказывают электроны, эмитированные из другой частицы. Данный эффект рассмотрим для трех разных типов частиц. К первому типу отнесем частицы, в которых внутренняя область имеет максимальную концентрацию свободных электронов, а внешняя — минимальную. Ко второму типу отнесем частицы, имеющие, напротив, внутреннюю область с минимальной начальной концентрацией электронов проводимости. Наконец, третий тип частиц — это частицы, имеющие постоянную во всем объеме начальную (равновесную) концентрацию свободных электронов. Для частиц всех типов

(рис. 3) наблюдается некоторая зависимость от их размера того значения параметра λ , при котором реализуется максимальная средняя концентрация свободных электронов в пространстве между частицами. Например, для первого типа частиц при $R = 50$ нм максимум наблюдается при $\lambda \approx 1.26$, а при $R = 100$ нм этот же максимум n_{ed} приходится на $\lambda \approx 1.235$. Для частиц второго и третьего типов наблюдается такая же качественная картина: при меньшем размере частиц их концентрация, при которой осуществляется максимальный выход электронов, меньше, чем при более крупных частицах. Данный эффект, как отмечалось выше, объясняется более высоким градиентом концентрации свободных электронов у поверхности более мелких частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана аналитическая модель для расчета концентрации свободных электронов в термической пылевой плазме с двухкомпонентными наночастицами.
2. Получено аналитическое выражение для заряда двухкомпонентных наночастиц в условиях термической пылевой плазмы.
3. В рамках разработанной модели рассчитаны зависимости концентрации свободных электронов в пространстве между наночастицами от тем-

пературы системы, состава, размера и концентрации частиц.

4. Установлено, что зависимость концентрации свободных электронов в термической пылевой плазме от концентрации наночастиц имеет немонотонный характер.

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. *Pustynnik M.Y., Pikalev A.A., Zobnin A.V., Semenov I.L., Thomas H.M., Petrov O.F.* Physical Aspects of Dust-Plasma Interactions // *Contrib. Plasma Phys.* 2021. V. 61. № 10. e202100126.
2. *Файрушин И.И., Петров О.Ф., Васильев М.М.* Динамика макрочастиц в квазидвумерной плазменно-пылевой системе при направленном внешнем воздействии. Результаты моделирования // *ЖЭТФ.* 2020. Т. 157. № 3. С. 567.
3. *Fairushin I.I., Khrapak S.A., Mokshin A.V.* Direct Evaluation of the Physical Characteristics of Yukawa Fluids Based on a Simple Approximation for the Radial Distribution Function // *Results in Phys.* 2020. V. 19. 103359.
4. *Рудинский А.В., Ягодников Д.А.* Математическое моделирование электризации частиц конденсированной фазы в высокотемпературном потоке продуктов сгорания ракетного двигателя // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 5. С. 777.
5. *Vishnyakov V.I.* Charging of Dust in Thermal Collisional Plasmas // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 85. № 2. 026402.
6. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S.* Thermoemission (Dust-Electron) Plasmas: Theory of Neutralizing Charges // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. № 3. 036404.
7. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S., Evtuhov V.M.* Nonlinear Poisson-Boltzmann Equation in Spherical Symmetry // *Phys. Rev. E.* 2007. V. 76. № 3. 036402.
8. *Khrapak S.A., Morfill G.E., Fortov V.E., D'yachkov L.G., Khrapak A.G., Petrov O.F.* Attraction of Positively Charged Particles in Highly Collisional Plasmas // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. № 5. 055003.
9. *Файрушин И.И., Даутов И.Г., Кашапов Н.Ф., Шамсутдинов А.Р.* Аналитический расчет распределений электронной плотности и концентрации ионов примеси в термической пылевой плазме с применением модели // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. № 23. С. 42.
10. *Fayrushin I., Dautov G.* Calculation of the Composition of the Equilibrium Dusty Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2013. V. 479. № 1. 012013.
11. *Файрушин И.И.* Аналитический расчет состава термической пылевой плазмы с металлическими частицами // *ХВЭ.* 2020. Т. 54. № 6. С. 497.
12. *Fayrushin I.I., Dautov I.G., Kashapov N.F.* Distribution of the Potential and Concentration of Electrons in Low-temperature Plasma with Hollow Microparticles // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 14. № 12. P. 2555.
13. *Davletov A.E., Kurbanov F., Mukhametkarimov Y.S.* Chemical Model for Positively Charged Dust Particles // *Phys. Plasmas.* 2018. V. 25. № 12. 120701.
14. *Shigeta M., Murphy A.B.* Thermal Plasmas for Nanofabrication // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 17. 174025.
15. *Файрушин И.И., Сайфутдинов А.И., Софроницкий А.О.* Численные и экспериментальные исследования синтеза наночастиц меди в разряде повышенного давления // *ХВЭ.* 2020. Т. 54. № 2. С. 164.
16. *Tanaka Y.* Synthesis of Nanosize Particles in Thermal Plasmas. In: *Handbook of Thermal Science and Engineering* / Ed. Kulacki F. Germany: Springer Cham, 2018. P. 2791.
17. *Shigeta M., Watanabe T.* Growth Model of Binary Alloy Nanopowders for Thermal Plasma Synthesis // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 4. 043306.
18. *Park K., Hirayama Y., Shigeta M. et al.* Anisotropic Sm-Co Nanopowder Prepared by Induction Thermal Plasma // *J. Alloys Compounds.* 2021. V. 882. P. 160633.
19. *Hirayama Y., Shigeta M., Liu Z. et al.* Anisotropic Nd-Fe Ultrafine Particles with Stable and Metastable Phases Prepared by Induction Thermal Plasma // *J. Alloys Compounds.* 2021. V. 873. P. 159724.
20. *Mamak M., Choi S.Y., Stadler U. et al.* Thermal Plasma Synthesis of Tungsten Bronze Nanoparticles for Near Infra-red Absorption Applications // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. № 44. P. 9855.
21. *Sodha M.S.* Thermionic Emission from Spherical Metallic Particles // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. № 10. P. 2059.
22. *Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н.* Энергетические распределения электронов в системе металл-полимер-вакуум // *ЖЭТФ.* 2006. Т. 130. № 2. С. 303.
23. *Созаев В.А., Лошицкая К.П., Чернышева Р.А.* Влияние диэлектрических покрытий на концентрационные зависимости межфазной энергии и работы выхода электрона для тонких пленок сплавов щелочных металлов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2005. № 9. С. 104.
24. *Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В.* Электронная структура и поляризуемость квантовых металлических нитей // *ФТТ.* 2000. Т. 42. № 10. С. 1848.
25. *Коротков П.К., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б., Уянаева З.А.* Работа выхода электрона нанонити алюминия на границе с диэлектрической средой // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2009. Т. 73. № 7. С. 1038.
26. *Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А.* Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М.: Физматлит, 2011. 400 с.
27. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 568 с.
28. *Партенский М.Б.* Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // *УФН.* 1979. Т. 128. № 5. С. 69.
29. *Партенский М.Б.* Некоторые вопросы электронной теории металлической поверхности // *Поверхность.* 1982. № 10. С. 15.
30. *Смирнов М.Б., Крайнов В.П.* Многократная ионизация томас-фермиевского кластера сильным электромагнитным полем // *ЖЭТФ.* 1999. Т. 115. № 6. С. 2014.
31. *Ekaradt W.* Work Function of Small Metal Particles: Self-consistent Spherical Jellium-background Model // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. № 4. P. 1558.
32. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А.* Оптимизированная модель “желе” для металлических кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием // *ЖЭТФ.* 1996. Т. 109. № 3. С. 902.

УДК 544.31,621.039.54

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2022 г. Н. М. Аристова*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: aristo2012@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В рамках дальнейшего развития информационно-справочной системы ИВТАНТЕРМО выполнен критический анализ и обработка всей совокупности экспериментальных данных по термодинамическим свойствам диоксида церия, имеющихся в литературе. Получено уравнение, аппроксимирующее температурную зависимость теплоемкости кристаллического CeO_2 в интервале 298.15–3083 К. Экспериментальные данные для жидкого диоксида церия в литературе отсутствуют. Недостающие термодинамические величины (энтальпия плавления, теплоемкость жидкой фазы) получены путем оценки. Особое внимание уделено переходу между окисленной и восстановленной формами церия $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$, в результате которого в системе $\text{CeO}_2\text{—CeO}_{1.5}$ образуется целый ряд промежуточных оксидов.

DOI: 10.31857/S0040364422040093

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид церия CeO_2 широко применяется для различных технологических и научных целей благодаря его окислительно-восстановительным свойствам, физико-химической стабильности, оптической прозрачности, высокой диэлектрической проницаемости и смешанной электронно-ионной проводимости.

Двуокись церия служит лучшим обесцвечивающим средством для стекол, при этом резко повышая их прозрачность. Небольшое содержание CeO_2 в стекле обеспечивает защиту от действия ультрафиолетовых лучей. Такие стекла устойчивы к действию солнечных лучей, γ -лучей и других видов радиации. Благодаря этим свойствам двуокись церия применяется, в частности, для изготовления защитных прозрачных стеклянных блоков в ядерной технике [1].

Диоксиду церия уделяется значительное внимание в качестве основы различных каталитических систем [2–4]. В отличие от многих типичных материалов-носителей, проявляющих химическую и каталитическую инертность, CeO_2 является активным материалом ввиду ряда особенностей его структуры и химической природы атомов церия. Интерес к использованию диоксида церия в составе каталитически активных материалов объясняется возможностью достаточно легкого перехода между окисленной и восстановленной формами церия $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$, высокой твердостью и термохимической устойчивостью CeO_2 .

Благодаря значительной ионной и электронной проводимости оксид церия хорошо подходит для использования в качестве смешанного проводника, который имеет важное значение в исследованиях и разработках твердооксидных топливных элементов [5].

В последнее десятилетие наблюдается потребность в высокотемпературных, быстрореагирующих, а также экономически привлекательных тонкопленочных материалах для различных отраслей науки и техники. В этом отношении весьма перспективными являются тонкие пленки диоксида церия, которые успешно используются в развивающихся областях светотехнической промышленности и электронной техники [6].

Диоксид церия CeO_2 также служит заменителем ядерного топлива из диоксидов актинидов и смешанных оксидов, в частности таких как UO_2 , PuO_2 и $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, вызывающих большой практический интерес [7].

В связи с широкой применимостью CeO_2 в современной технологии особую важность и ценность представляет научная информация о различных теплофизических и термодинамических свойствах диоксида церия.

СИСТЕМА $\text{CeO}_2\text{—CeO}_{1.5}$

Церий с кислородом образует два соединения стехиометрического состава: CeO_2 и Ce_2O_3 . Диоксид церия имеет структуру флюорита с кубической гранцентрированной решеткой. При восста-

новлении CeO_2 водородом в области температур 1800–2000°C или углеродом при 1250–1300°C образуется устойчивая фаза полупроцентного оксида церия $\text{CeO}_{1.5}$ (Ce_2O_3) с гексагональной структурой La_2O_3 .

Оксид Ce_2O_3 , в котором церий находится в трехвалентном состоянии (3+), является предельной формой восстановления диоксида CeO_2 , в которой церий имеет наиболее окисленное, четырехвалентное состояние (4+). В процессе восстановления уменьшается доля ионов Ce^{4+} и возрастает количество ионов Ce^{3+} , что сопровождается образованием кислородных вакансий. В результате этого помимо двух оксидов церия стехиометрического состава в системе CeO_2 – $\text{CeO}_{1.5}$ образуется целый ряд промежуточных фаз, имеющих области гомогенности.

Изучение теплофизических, химических, электрических и механических свойств системы CeO_2 – $\text{CeO}_{1.5}$ в зависимости от состава показало наличие корреляции между ними. Поэтому одной из задач дальнейшего исследования системы церий–кислород является определение валентного состояния церия в промежуточных фазах.

В самых ранних исследованиях по изменению степени окисления церия было показано, что при восстановлении CeO_2 водородом образуется промежуточное соединение Ce_4O_7 , которое также имеет структуру флюорита. Дальнейшее изучение системы CeO_2 – $\text{CeO}_{1.5}$ показало, что между CeO_2 и $\text{CeO}_{1.5}$ образуются три промежуточные фазы. В работе [8] рентгеновским методом в сочетании с весовым методом изучена система CeO_2 – $\text{CeO}_{1.5}$ во всем интервале концентраций. Двоокись церия восстанавливалась в токе водорода до различных степеней окисления путем подбора соответствующей температуры в специально сконструированной установке. При незначительном восстановлении диоксида церия образуется β -фаза, которая относится к структуре типа флюорита и имеет ромбоэдрическую решетку, возникающую вследствие искажения куба вдоль его объемной диагонали: химическая формула $\text{Ce}_{32}\text{O}_{58}$ или $\text{CeO}_{1.812}$. Другая фаза (γ -фаза) появляется при составе $\text{CeO}_{1.785}$ ($\text{Ce}_{32}\text{O}_{57}$) и также имеет ромбоэдрическую структуру. Дальнейшее восстановление окиси приводит к образованию δ -фазы состава $\text{CeO}_{1.722}$ ($\text{Ce}_{18}\text{O}_{31}$), главные дифракционные максимумы которой принадлежат ромбоэдрической структуре, но при этом рентгенограмма усложнена присутствием множества линий сверхструктуры. Установлено также, что оксиды, имеющие состав между $\text{CeO}_{1.688}$ ($\text{Ce}_{32}\text{O}_{54}$) и $\text{CeO}_{1.651}$ ($\text{Ce}_{32}\text{O}_{53}$), кристаллизуются в объемноцентрированной кубической решетке, образуя при этом непрерывный ряд твердых растворов.

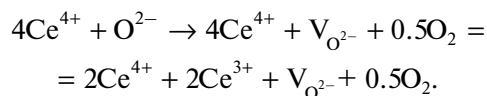
В работах [9, 10] определены фазовые равновесия в системе Ce – O в области составов CeO_2 –

$\text{CeO}_{1.72}$. Установлено наличие пяти невариантных равновесий при 722, 736, 766, 913 и 1084 К. Предполагается существование еще двух трехфазных равновесий при 850 и 880 К. Подтверждено существование трех фаз серии $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$, где $n = 7, 10$ и 11 .

Авторы [11] критически пересмотрели ранее опубликованные данные о термодинамических свойствах и фазовых соотношениях в системе Ce – O . В результате термодинамического моделирования Ce – O с использованием программного пакета Thermo-Calc рассмотрены параметры всех фаз этой системы и выведены составы таких промежуточных оксидов церия, как $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$, $\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$, $\text{Ce}_{40}\text{O}_{72}$, $\text{Ce}_{19}\text{O}_{34}$, Ce_9O_{16} и Ce_7O_{12} . Полученные результаты учтены в [12] при построении наиболее полной фазовой диаграммы системы Ce – O и трех фрагментарных фазовых диаграмм с содержанием кислорода 0–1, 55–70 и 63–67 ат. %.

Особенность поведения системы CeO_2 – $\text{CeO}_{1.5}$ состоит в том, что вследствие возможности перехода электрона $\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ узлы катионной подрешетки практически равнозначны. Из-за этой реакции перестройка катионной подрешетки, требующая относительно высокой энергии активации, может осуществляться путем перескоков электронов без перемещения катионов в решетке. Устойчивость катионной подрешетки сохраняется даже в условиях, когда кислородная матрица существенно изменяется. Увеличение количества кислородных вакансий приводит лишь к понижению координационного числа отдельных атомов металла. Таким образом, в зависимости от числа анионных вакансий флюорит можно описать общей формулой MO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0.5$) [3, 4].

Реакцию образования ионов Ce^{3+} и вакансий $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ в кислородной подрешетке в CeO_2 можно записать в виде квазихимического уравнения [6]



Следует отметить, что изменение степени окисления церия характерно не только для его оксидов. При оценке термодинамических свойств нитрида церия CeN [13] получено новое уравнение для теплоемкости твердого CeN , которое позволило описать λ -аномалию, обусловленную изменением валентного состояния церия ($\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$). Анализ всей имеющейся информации о свойствах нитрида церия в конденсированном состоянии и выполненные на его основе расчеты позволяют моделировать высокотемпературные процессы в ядерном реакторе с участием CeN .

В настоящей работе на основании критического анализа и численной обработки всех имеющихся в литературе экспериментальных данных по теплоемкости и энтальпии диоксида церия по-

лучено уравнение теплоемкости кристаллического CeO_2 в интервале температур 298.15–3083 К. Экспериментальные данные по теплоемкости или энтальпии жидкого CeO_2 , а также энтальпии плавления в литературе отсутствуют. В данном случае для всех рекомендуемых значений дана оценка их достоверности.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ CeO_2

Низкотемпературные измерения теплоемкости CeO_2 выполнены в работе [14] с использованием вакуумного адиабатического калориметра в интервале температур 5–300 К. Стандартные значения теплоемкости, энтропии и энтальпии при 298.15 К, рассчитанные на основании этих измерений, составили $C_p^o(298.15 \text{ К}) = 61.63 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, $S^o(298.15 \text{ К}) = 61.90 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $H^o(298.15 \text{ К}) - H^o(0) = 10.370 \text{ кДж моль}^{-1}$ соответственно.

До недавнего времени это были единственные низкотемпературные измерения теплоемкости CeO_2 . В 2019 г. в [15] опубликованы результаты измерений теплоемкости CeO_2 в температурном интервале 2–400 К. Измерения выполнены на установке PPMS (Physical Property Measurement System. Quantum Design) для исследования физических свойств различных материалов. Эта уникальная система предназначена для исследования магнитных, транспортных и калорических свойств твердых тел. Рабочий интервал температуры – 1.9–400 К, погрешность измерения температуры – не более 1%. Точность поддержания заданной температуры – 0.2% при температурах менее 10 К и 0.02% при температурах выше 10 К. Погрешность измерений теплоемкости составляла 3% в интервале 5–100 К и 0.5% в диапазоне 100–350 К.

Результаты своих измерений авторы [15] представили в виде уравнения теплоемкости и на графиках в виде кривых температурной зависимости теплоемкости и энтальпии CeO_2 в интервале 0–450 К. Стандартные значения теплоемкости и энтропии при 298.15 К, рассчитанные авторами [15], составили $C_p^o(298.15 \text{ К}) = 63.4 \pm 0.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $S^o(298.15 \text{ К}) = 61.1 \pm 0.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Расхождение между этими значениями и полученными ранее в работе [14] составляют 2.8 и 1.3% соответственно.

По мнению авторов [15], расхождения между их результатами и данными [14] обусловлены усовершенствованием измерительных техник за последние более чем 60 лет. Однако в данном случае более вероятно, что причиной расхождений является наличие примесей в образцах, использованных в работе [14]. Наибольшей коррекции авторы [15] подвергли результаты измерения теплоемкости [14] при температурах ниже 15 К, кото-

рые демонстрируют некоторое подобие аномалии Шоттки (электронные переходы между различными энергетическими уровнями) в области самых низких температур. В то же время измерения [15] на трех образцах CeO_2 , тщательно проанализированных на содержание примесей, не выявили магнитного или электронного вкладов в теплоемкость. Показано, что при очень низких температурах теплоемкость ($C = C_v \approx C_p$) диоксида церия изменяется в соответствии с законом Дебая, который гласит, что при низких температурах теплоемкость твердого тела возрастает пропорционально кубу температуры:

$$C = (12/5)\pi^4 N_A k_B (T/\Theta_D)^3,$$

где N_A – число Авогадро, Θ_D – температура Дебая, k_B – константа Больцмана.

Значение $\Theta_D = 455 \text{ К}$, полученное в [15], согласуется с литературными данными.

На основании приведенных выше аргументов в настоящей работе значения стандартных термодинамических величин при 298.15 К приняты по данным [15].

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНКРЕМЕНТОВ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ CeO_2

Результаты измерений инкрементов энтальпии твердого диоксида церия методом высокотемпературной калориметрии представлены в работах [16] (608–1172 К), [17] (400–1800 К, приведены сглаженные значения), [18] (640–2044 К), [19] (490–1140 К), [20] (391–1624 К). Анализ выполненных исследований показал, что результаты [18, 19] демонстрируют большой разброс в значениях инкрементов энтальпии по сравнению с остальным массивом данных. Возможно, причина этих расхождений в обоих случаях обусловлена неудовлетворительным качеством образцов. Так, например, авторы [19] использовали технические образцы CeO_2 , состав которых не указан.

Высокотемпературные измерения теплоемкости твердого диоксида церия выполнены в работах [21] (320–900 К), [22] (418–758 К), [23] (280–820 К), [24] (313–1373 К). Результаты измерений [21], полученные с помощью адиабатического сканирующего калориметра на образце по составу, близкому к стехиометрическому, представлены в виде уравнения теплоемкости. В работах [22–24] использован дифференциальный сканирующий калориметр. Соблюдение условий проведения эксперимента этим методом позволяет добиться хорошей воспроизводимости и точности измеренных величин теплоемкости (погрешность оценивается в 1–2%). В связи с этим трудно объяснить, почему значения теплоемкости, полученные в узком температурном интервале [22], существенно

(более чем на 16%) занижены по сравнению с остальными данными. В работе [23] результаты представлены в виде уравнения температурной зависимости $C_p(T)$, которая демонстрирует ускоренный рост теплоемкости при температурах выше 500 К. Авторы [24] при синтезе образца особое внимание уделили его чистоте и стехиометрии, которая по данным анализа отвечает составу $\text{CeO}_{1.995}$ с погрешностью ± 0.003 . В этой работе результаты измерений теплоемкости на тщательно аттестованном образце представлены в виде таблицы в температурном интервале 373–1723 К.

При выборе данных для вывода уравнения теплоемкости кристаллического диоксида церия учитывались качество образцов (стехиометрия CeO_2 , наличие примесей) и характеристики измерительной техники. Уравнение температурной зависимости теплоемкости CeO_2 (в Дж моль⁻¹ К⁻¹) в интервале 298.15–3083 К

$$C_p^\circ(T) = 70.339 + 8.787 \times 10^{-3}T - 8.497 \times 10^{-5}T^2$$

получено в результате совместной обработки данных [16, 17, 20, 24], при этом погрешность всех данных оценена в 2%. Результаты высокотемпературных измерений согласованы с низкотемпературными данными, полученными в работе [15].

Экспериментальные исследования жидкой фазы CeO_2 не проводились. Недостающие термодинамические величины (энтальпия плавления и теплоемкость) получены путем оценки. Для теплоемкости жидкого диоксида церия принято постоянное значение $C_p(\text{CeO}_2, \text{ж}) = 120 \pm 15$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, оцененное на основании экспериментальных калориметрических данных [25, 26] для жидкого UO_2 .

ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ CeO_2 . ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ CeO_2

Самое раннее исследование поведения CeO_2 при плавлении выполнено в работе [27]. Первые признаки плавления образца, чистота которого не приведена, были отмечены при температуре 2223 К. Авторы [28], исследуя фазовую диаграмму системы $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, сообщили, что им не удалось расплавить CeO_2 при 2873 К, и пришли к выводу, что CeO_2 однозначно плавится при температуре выше 2873 К. В [29] плавление диоксида церия проводилось в атмосфере аргона высокой чистоты под давлением 3 атм. Исследуемый образец CeO_2 имел чистоту 99.2%. Температура плавления измерялась с помощью оптического пирометра. Жидкая фаза обнаружена при 2670 ± 30 К. По данным [30, 31], $T_m = 2873$ К.

В обзорных работах [32, 33] и в справочнике [34] приведено значение $T_m = 3000 \pm 20$ К (получено под давлением кислорода). Более высокие значе-

ния точки плавления, приведенные в справочнике [35] со ссылками на работы [36] (3023 К) и [37] (3073 и 3083 К), были получены в результате нагревания CeO_2 в сильно окисляющей атмосфере (чистый кислород при повышенном давлении или смесь кислорода и инертного газа при высоком давлении).

В соответствии с теоретическими оценками [38] температура плавления CeO_2 находится между температурами плавления ZrO_2 (2983 К) и ThO_2 (3473 К). В работе [39] представлены результаты термодинамического моделирования фазовой диаграммы системы $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$, при этом для температуры плавления CeO_2 принято значение $T_m = 3083 \pm 50$ К.

Большой разброс в значениях температуры плавления авторы [29] объясняют проведением исследований с применением разных методов и материалов различной чистоты. По мнению авторов [40], существенные расхождения в определении T_m обусловлены тем, что CeO_2 начинает терять кислород при повышенных температурах, образуя субстехиометрическую фазу CeO_{2-x} . Кроме того, температура плавления CeO_2 сильно зависит от атмосферы, в которой оно происходит.

Поскольку высокие значения T_m больше соответствуют квазистехиометрическому CeO_2 , авторы [40] рекомендуют в качестве температуры плавления стехиометрического CeO_2 значение $T_m = 3083 \pm 50$ К. Это значение приведено к международной температурной шкале ITS-90. В настоящей работе температура плавления диоксида церия принята согласно рекомендации [40].

Энтальпия плавления диоксида церия экспериментально не определялась. В обзорной работе [40] приведено оцененное значение $\Delta_m H^\circ = 69 \pm 5$ кДж моль⁻¹. В настоящей работе оценка этой величины выполнена с учетом энтропии плавления (24 Дж моль⁻¹ К⁻¹) изоструктурного соединения UO_2 [41], для которого энтальпия плавления измерена в нескольких работах. Таким образом, для энтальпии плавления CeO_2 получено значение $\Delta_m H^\circ = 74 \pm 5$ кДж моль⁻¹.

Стандартная молярная энтальпия образования кристаллического CeO_2 определена в работе [42] с помощью калориметрической бомбы сжигания в кислороде с использованием тщательно проанализированного образца металлического церия: $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}) = -(1088.6 \pm 1.4)$ кДж моль⁻¹. На основании этих экспериментальных данных авторы [43] получили уравнение температурной зависимости энтальпии образования диоксида церия в интервале 298.15–999 К:

$$\Delta_f H^\circ = -1096.689 + 18.602 \times 10^{-3}T - 5.615 \times 10^{-6}T^2 + 883.661T^{-1}.$$

Найденная в работе [42] величина $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ подтверждена авторами [44], которые позже повторили исследование на очень чистом образце металлического церия с помощью усовершенствованной калориметрической бомбы сжигания в кислородной среде и получили значение $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -(1090.4 \pm 0.8) \text{ кДж моль}^{-1}$, которое принято в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с широкой применимостью диоксида церия для различных технологических и научных целей несомненный интерес представляет научная информация о различных теплофизических и термодинамических свойствах CeO_2 .

Представлен обзор работ, посвященных окислительно-восстановительным свойствам диоксида церия, благодаря которым помимо двух соединений стехиометрического состава CeO_2 и Ce_2O_3 церий с кислородом образует целый ряд промежуточных фаз. Определение валентного состояния церия в промежуточных оксидах имеет практическое значение, поскольку изучение химических, электрических и механических свойств системы $\text{CeO}_2\text{—CeO}_{1.5}$ в зависимости от состава показало наличие корреляции между ними.

В результате численной обработки экспериментальных данных по энтальпии и теплоемкости диоксида церия, имеющихся в литературе, получено уравнение теплоемкости для твердого CeO_2 . Термодинамические исследования жидкой фазы диоксида церия не проводились. Рекомендуются значения энтальпии плавления и теплоемкости $\text{CeO}_2(\text{ж})$, приведенные в настоящей работе, получены в результате оценки.

Работа выполнена в рамках договора между ОИВТ РАН и АО ГНЦ РФ ТРИНИТИ от 31 июля 2020 г. № 17706413348200001160/226/2872-Д НИОКР “Создание широкодиапазонных моделей и разработка компьютерных кодов для получения новых данных по механическим, термодинамическим, структурным свойствам, а также атомным структурам многоэлектронных ионов для различных материалов ядерной энергетики при высокой концентрации энергии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонов А.И.* Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука, 1970. 201 с.
2. *Rao G.R., Mishra B.G.* Structural, Redox, and Catalytic Chemistry of Ceria Based Materials // *Bull. Catal. Soc. India.* 2003. V. 2. P. 122.
3. *Иванова А.И.* Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 5. № 6. С. 831.
4. *Малютин А.В.* Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах

5. *Сальников В.В., Пикалова Е.Ю.* Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе CeO_2 методами рамановской и импедансной спектроскопии // *ФТТ.* 2015. Т. 57. № 10. С. 1895.
6. *Кузнецова С.А., Халипова О.С., Козик В.В.* Пленки на основе диоксида церия: получение, свойства, применение. Томск: ИД Томск. гос. ун-та, 2016. 199 с.
7. *Kim H.S., Joung C.Y., Lee B.H., Oh J.Y., Koo Y.H., Heimgartner P.* Applicability of CeO_2 as a Surrogate for PuO_2 in MOX Fuel Development // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 378. P. 98.
8. *Bevan D.J.M.* Ordered Intermediate Phases in the System $\text{CeO}_2\text{—Ce}_2\text{O}_3$ // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1955. V. 1. № 1–2. P. 49.
9. *Ricken M., Nolting J., Riess I.* Specific Heat and Phase Diagram of Nonstoichiometric Ceria (CeO_{2-x}) // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 54. № 1. P. 89.
10. *Korner R., Ricken M., Nolting J., Riess I.* Phase Transformations in Reduced Ceria: Determination by Thermal Expansion Measurements // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 78. P. 136.
11. *Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F.* Thermodynamic Modelling of the Cerium–Oxygen System // *Solid State Ionics.* 2006. V. 177. P. 989.
12. *Okamoto H.* Ce–O (Cerium–Oxygen) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2008. V. 29. № 6. P. 545.
13. *Аристова Н.М., Белов Г.В.* Термодинамические свойства мононитрида церия CeN // *ЖФХ.* 2014. Т. 88. № 9. С. 1279.
14. *Westrum E.F., Beale A.F.* Heat Capacities and Chemical Thermodynamics of Cerium(III) Fluoride and Cerium(IV) Oxide from 5 to 300 K // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 353.
15. *Morrison T.D., Wood E.S., Week P.F., Kim E., Sung Oh Woo, Nelson A.T., Naugle D.C.* A Comprehensive Assessment on the Low-temperature Thermal Properties and Thermodynamic Functions of CeO_2 // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. 044202.
16. *Кузнецов Ф.А., Резухина Т.Н.* Теплоемкость двуокиси церия при высоких температурах // *ЖФХ.* 1960. Т. 34. № 11. С. 2465.
17. *King E.G., Christensen A.U.* High-temperature Heat Contents and Entropies of Cerium Dioxide and Niobium Dioxide. US Bur. Mines. RI № 5789. Washington, 1961.
18. *Pears C.D., Oglesby S., Allen J.G., Neel D.S., Mann W.H., Rhodes P.H., Osment D., Barrett W.J., Holder S.G., Honeycutt J.O.* Tech. Rep. AASD-TDR-62-765. Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 1963.
19. *Mezaki R., Tilleux E.W., Jambois T.F., Margrave J.Z.* High-temperature Thermodynamic Functions for Refractory Compounds // 3rd ASME Symp. on Advanced Thermophysical Property of Extreme Temperature. Lafayette, Indiana. 1965. P. 138.
20. *Яшвили Т.С., Цагарейшвили Д.Ш., Гвелесиани Г.Г.* Энтальпия и теплоемкость полоторной окиси иттрия и двуокиси церия при высоких температурах // *Сообщения АН Груз. ССР.* 1976. Т. 46. № 2. С. 409.
21. *Riess I., Ricken M., Nolting J.* On the Specific Heat of Nonstoichiometric Ceria // *J. Solid State Chem.* 1985. V. 57. P. 314.

22. *Gallagher S.A., Dworzak W.R.* Thermodynamic Properties of Cerium Oxalate and Cerium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. V. 68. P. 206.
23. *Krishnan R.V., Nagarajan K.* Heat Capacity Measurements on Uranium–Cerium Mixed Oxides by Differential Scanning Calorimetry // *Thermochimica Acta.* 2006. V. 440. P. 141.
24. *Nelson A.T., Rittman D.R., White J.T., Dunwoody J.T., Kato M., McClellan K.J.* An Evaluation of the Thermophysical Properties of Stoichiometric CeO₂ in Comparison to UO₂ and PuO₂ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 11. P. 3652.
25. *Hein R.A., Flagella P.N.* Enthalpy Measurements of Uranium Dioxide and Tungsten to 3260 K. General Electric Co. (USA). Nuclear Materials and Propulsion Oper. GEMP-578. 1968. P. 21.
26. *Leibowitz L., Chasanov M.G., Mishler L.W., Fischer D.F.* Enthalpy of Liquid Uranium Dioxide to 3500 K // *J. Nucl. Mater.* 1971. V. 39. P. 115.
27. *Ruff O.* Working in the Field of High Temperatures I. About the Melting and Evaporation of Our Most Fire-resistant Oxides in the Electric Vacuum Furnace // *Z. Anorg. Chem.* 1913. V. 82. P. 373.
28. *Von Wartenberg H., Gurr W.* Melting Diagrams of Highly Refractory Oxides. III // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1931. V. 196. P. 374.
29. *Мордовин О.А., Тимофеева Н.И., Дроздова Л.Н.* Определение температуры плавления окислов редкоземельных элементов // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1967. Т. 3. № 1. С. 187.
30. *Бережной А.С.* Сборник научных трудов Украинского научно-исследовательского института огнеупоров. М.: Металлургия, 1963. 115 с.
31. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 54 с.
32. *Brewer L.* The Thermodynamic Properties of the Oxides and Their Vaporization Processes // *Chem. Rev.* 1953. V. 52. P. 1.
33. *Glassner A.* Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500 K. Argonne. Nat. Lab. ANL-5750, 1957. 78 p.
34. *Эллиот П.Н.* Структуры двойных сплавов. В 2-х т. М.: Металлургия, 1970–1973.
35. *Черепанов А.М., Тресвятский С.Г.* Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М.: Металлургия, 1964. 401 с.
36. *Ryschkewitch E.* Oxide Ceramics from the Point of View of Single-material Systems of Physical Chemistry. Berlin, 1948.
37. *Green A.T., Stewart G.H.* Ceramics. A Symposium. London: British Ceramic Society, 1953.
38. *Nakamura T.* Ceramics and Heating. Japan: Gihodo Press, 1985. 102 p.
39. *Du Y., Yashima M., Koura T., Kakihana M., Yoshimura M.* Thermodynamic Evaluation of the ZrO₂–CeO₂ System // *Scripta Metall. Mater.* 1994. V. 31. P. 327.
40. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L., Iorish V., Yungman V., Shen-yavskaya E., Osina E.* The Thermodynamic Properties of the *f*-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2014. V. 43. 013101.
41. *Аристова Н.М., Белов Г.В., Морозов И.В., Синева М.А.* Термодинамические свойства диоксида урана в конденсированном состоянии // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 5. С. 677.
42. *Huber E.J., Holley C.E.* The Heat of Combustion of Cerium // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 22. P. 5645.
43. *Schumm R.H., Wagman D.D., Bailey S., Evans W.H., Parker V.B.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for the Lanthanide (Rare Earth) Elements (Elements 62 Through 76 in the Standard Order of Arrangement). NBS Tech. Note 270-7, 1973. 93 p.
44. *Baker F.B., Huber E.J., Holley C.E., Krikorian N.H.* Enthalpies of Formation of Cerium Dioxide, Cerium Sesquicarbide, and Cerium Dicarbide // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. V. 3. № 1. P. 77.

УДК 536.33;539.122.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ, ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 300–1000 К С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЭФФИЦИЕНТА ЗАТУХАНИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. М. Ranga Rao¹ *, N. Gopi Krishna², S. Chandra Lingam³¹Dept. of Physics, Kavitha Memorial Degree & P.G. College, Khammam-507002, India²Dept. of Physics Kakatiya University, Warangal-506009, Telangana, India³Dept. of Physics, JNTUH Hyderabad-500085, Telangana, India

*E-mail: mrraophysics@gmail.com

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.

После доработки 11.08.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Данная работа посвящена определению коэффициента теплового расширения оксидов иттрия, церия и празеодима при температурах от 300 до 1000 К. Значения теплового расширения определялись по линейному коэффициенту ослабления γ -излучения и плотности в диапазоне 300–1000 К. Измерения ослабления γ -излучения проводились на авторской экспериментальной установке с использованием источника радиоактивного γ -излучения ^{137}Cs (0.662 МэВ). После обработки результатов получены полиномы второй степени для коэффициента линейного ослабления μ , плотности ρ и коэффициента теплового линейного расширения α оксидов иттрия Y_2O_3 , церия CeO_2 и празеодима Pr_6O_{11} в зависимости от температуры. Полученные данные сопоставлены с результатами, полученными методами рентгеновской дифрактометрии и интерферометрии.

DOI: 10.31857/S0040364422060151

ВВЕДЕНИЕ

Тепловое расширение является одним из важнейших параметров огнеупорных материалов. Характеристики теплового расширения играют ключевую роль в определении срока службы и эксплуатации высокотемпературных материалов. Тепловое расширение также влияет на термостойкость, растрескивание и выкрашивание материала. Эти факторы хорошо иллюстрируют необходимость тщательного изучения характеристик теплового расширения огнеупора для правильного и эффективного использования. Оксиды редкоземельных элементов обладают высокими температурами плавления и стабильны при повышенных температурах в окислительных условиях. Поэтому оксиды редкоземельных элементов являются перспективными высокотемпературными тугоплавкими материалами. Наноцерий известен своей антибактериальной и антиоксидантной активностью [1]. Оксид церия используется в инфракрасных фильтрах и каталитических преобразователях. Оксиды иттрия, церия и празеодима имеют кубическую структуру. Большинство оксидов редкоземельных элементов являются хорошими добавками при получении оптических стекол и других функциональных материалов [2, 3]. Помимо применения при высоких температурах, оксиды редкоземельных элементов являются перспективными для использования в радиационной дозиметрии, а также

находят применение в качестве материалов для защиты от γ -излучения. Экспериментальные значения коэффициентов ослабления γ -излучения оксидами редкоземельных элементов полезны при разработке материалов, экранирующих γ -излучение. Основные теплофизические свойства, такие как плотность и тепловое расширение, могут быть рассчитаны по коэффициентам ослабления γ -излучения, измеренным при различных температурах. Так, основная цель данной работы состоит в измерении коэффициентов ослабления γ -излучения и расчете по ним плотности и коэффициента теплового расширения.

Существуют различные методы измерения теплового расширения, такие как электростатическая левитация, метод сидячей капли, пикнометрия, электромагнитная левитация, рентгеновская дифракция, интерферометрия и метод ослабления γ -излучения. Для изучения теплофизических свойств при высоких температурах метод ослабления γ -излучения имеет преимущество по сравнению с другими методами, так как отсутствует тепловой контакт γ -излучения с образцом, что минимизирует тепловые потери и облегчает совместимость образца и зонда. В случае измерения в жидкой фазе устраняются проблемы других методов, к которым относятся испарение образца, поверхностное натяжение, эффекты вязкости. В [4–9] с помощью γ -плотномера исследованы теплофизи-

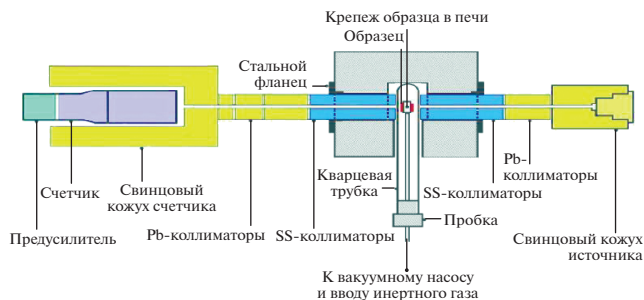


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

ческие свойства большого количества материалов. В [10] сообщены результаты для теплового расширения оксида самария по измерениям ослабления γ -излучения в диапазоне от 300 до 1000 К. Несколько других исследователей использовали метод ослабления γ -излучения для изучения термических свойств различных металлов, сплавов и соединений. Авторы [11] сообщили о теплофизических свойствах расплавленных алюминия, кадмия, олова и висмута. В [12] сообщается о результатах исследования никеля высокой чистоты в диапазоне температур 150–2030 К. В работах [13, 14] исследовались плотности лития и висмута в зависимости от температуры в конденсированном состоянии. Сообщается о теплофизических свойствах некоторых систем сплавов в твердой и жидкой фазах [15–17]. В [18, 19] сообщается о температурной зависимости плотности диспрозия и оксида алюминия в твердой и жидкой фазах. Авторы [20] изучили оксиды редкоземельных элементов и привели значения теплового расширения, полученные по данным дифракции рентгеновских лучей. Термическое расширение оксидов иттрия, церия, самария, европия и диспрозия исследовалось методом интерферометрии в [21].

Целью данной работы является представление результатов систематических исследований коэффициента теплового расширения α и плотности ρ Y_2O_3 , CeO_2 и Pr_6O_{11} , определенных по измерениям линейного ослабления γ -излучения μ_l в диапазоне 300–1000 К. Данный интервал исследовался в [20] с помощью рентгеновского метода и в [21] с помощью интерферометрического метода с шагом 100 К или больше, чем для измерения коэффициента теплового расширения в зависимости от температуры. В данных работах не приводятся значения плотности. В настоящей работе шаг по температуре составляет 50 К.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения ослабления γ -излучения на оксидах иттрия, церия и празеодима выполнены с использованием плотномера, собранного в авторской лаборатории. Схема экспериментальной установки, используемой для проведения измерений, показана на рис. 1. Плотномер присоединен к печи,

которая нагревается до 1300 К и программируется для контроля температуры. Для измерений в диапазоне 300–1000 К использовалась термопара типа К. Для регистрации γ -излучения применялись детектор, активированный таллием NaI, и фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Кристалл диаметром 0.0762 м и толщиной 0.0762 м интегрально соединен с ФЭУ диаметром 0.0762 м. ФЭУ имеет 14-контактный цоколь и может быть установлен на двух типах предусилителей. В данном исследовании использовался коаксиальный линейный предусилитель. Разрешение детектора по ^{137}Cs составило 8.5%.

Сигнал с предусилителя подается на многоканальный анализатор (МКА) для анализа необходимого спектра.

Образцы оксидов иттрия, церия и празеодима готовились из тонкодисперсных порошков и формировались в таблетки на штамповом наборе с помощью гидравлического пресса. Образцы прочно закреплялись на держателе и вставлялись в вакуумированную кварцевую трубку. Для точного измерения температуры к образцу подсоединялась термопара. Сборка закладывалась в печь. Вся работа контролировалась с помощью электрического цифрового счетчика.

Печь управляется микропроцессором и запрограммирована на повышение температуры на 50 К на каждом этапе, начиная с 300 К, и ее стабилизацию в течение определенного периода времени для проведения измерений. На каждом шаге по температуре считывались и регистрировались средние значения девяти измерений γ -излучения до и после помещения образца в печь. Применялись различные скорости охлаждения. Они составляли 10 К/мин для интервала 1000–800 К, 6 К/мин для 800–500 К, 4 К/мин для 500–400 К и 2 К/мин до 300 К (рис. 2). Процедура повторялась до тех пор, пока образцы не проходили весь диапазон температур 1000–300 К. Счетчики γ -излучения регистрировали значения при нагревании и при охлаждении образца. Разница в показаниях была незначительной, поэтому окончательные показания регистрировались при охлаждении образца. Про-

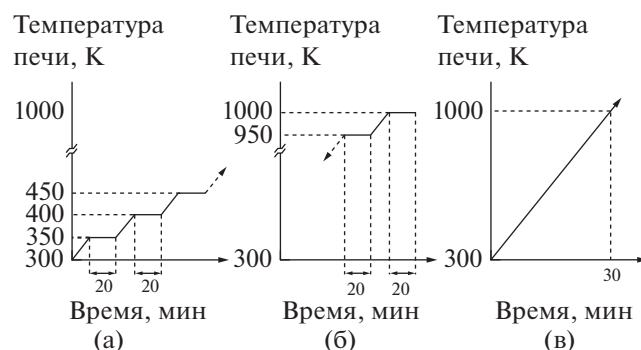


Рис. 2. Профили нагрева (а), охлаждения (б) образца и нагрева пустой печи (в).

токол измерений температур во время нагрева и охлаждения подробно обсуждался в [7].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основное уравнение, используемое в методе ослабления γ -излучения, имеет вид

$$I(T) = I_0(T) \exp[-\mu_m \rho(T) l(T)], \quad (1)$$

где I_0 , I – интенсивности γ -излучения с материалом образца и без него; μ_m – массовый коэффициент ослабления; ρ , l – плотность и толщина гранулы в направлении луча.

Из уравнения (1) видно, что любое изменение температуры вызывает изменение плотности материала и интенсивности излучения. Метод [22] используется для определения коэффициента теплового расширения и плотности материалов.

Зависимость плотности от температуры рассчитывается при различных температурах по уравнению

$$\rho(T) = \left[\frac{1}{\mu_m l} \right] \ln \left[\frac{I_0(T)}{I(T)} \right]. \quad (2)$$

Средние объемный и линейный коэффициенты теплового расширения рассчитываются в температурном интервале $\Delta = T_2 - T_1$ с помощью следующих выражений:

$$\alpha_p = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 \Delta T}, \quad (3)$$

$$\alpha_l = \frac{(l_2 - l_1)}{l_1 \Delta T}, \quad (4)$$

где $\rho_1 = \rho_1(T_1)$, $\rho_2 = \rho_2(T_2)$, $l_1 = l(T_1)$, $l_2 = l(T_2)$.

Из уравнений (3), (4) получаем

$$\begin{aligned} \Delta T^2 \alpha_l \alpha_p &= \frac{1}{\rho_1 l_1} (\rho_2 - \rho_1) (l_2 - l_1) = \\ &= \left[\frac{\rho_2 l_2}{\rho_1 l_1} - 1 \right] - \left[\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} \right] - \left[\frac{l_2 - l_1}{l_1} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Принимая

$$\left(\frac{\rho_2 l_2}{\rho_1 l_1} \right) - 1 = Z, \quad (6)$$

из (3)–(6) имеем

$$\Delta T^2 \alpha_l \alpha_p = Z - (\Delta T) \alpha_l - (\Delta T) \alpha_p. \quad (7)$$

Величина Z рассчитывается по интенсивностям, измеренным при различных температурах, с использованием уравнения

$$Z = \left(\frac{\rho_2 l_2}{\rho_1 l_1} \right) - 1 = \left\{ \frac{\ln \left[\frac{I_0(T_2)}{I(T_2)} \right]}{\ln \left[\frac{I_0(T_1)}{I(T_1)} \right]} \right\} - 1. \quad (8)$$

Выражение, связывающее коэффициент объемного и линейного теплового расширения для

материалов, обладающих свойством изотропии, имеет вид

$$\alpha_p = -3\alpha_l(1 - 2\alpha_l \Delta T). \quad (9)$$

Из (7), (9) с учетом $X = \frac{\Delta l}{l} = \alpha_l \Delta T$ запишем

$$-3\Delta T^2 \alpha_l^2 (1 - 2\alpha_l \Delta T) = Z - \Delta T \alpha_l (1 - 2\alpha_l \Delta T).$$

И тогда из предыдущих уравнений получаем

$$6X^3 + 3X^2 - 2X - Z = 0. \quad (10)$$

Подставляя выражение для Z в уравнение (10), получаем X и, следовательно, α .

Коэффициент линейного затухания, зависящий от температуры, рассчитывается по уравнению

$$\mu_l(T) = \mu_m \rho(T). \quad (11)$$

Интенсивности γ -излучения без образца I_0 и с образцом I регистрируются при каждой температуре. При температуре T_1 измеряется толщина образца l_1 и определяется μ_l . Экспериментальные данные обрабатываются методом наименьших квадратов для получения квадратичного полинома вида

$$\rho(T) = a + bT + cT^2.$$

Экспериментальная погрешность оценена в $\sim 2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные для μ_l , ρ и α для Y_2O_3 , CeO_2 и Pr_6O_{11} в зависимости от температуры, приведены в табл. 1–4. Значения коэффициента теплового линейного расширения, полученные методами рентгеноструктурного анализа и интерферометрии в [20, 21], также включены в табл. 2–4 для сравнения. Данные о коэффициенте теплового расширения Pr_6O_{11} , полученные методом интерферометрии, недоступны. Представленные значения показывают довольно хорошее соответствие результатам [20, 21]. Однако значения по методу интерферометрии немного ниже, чем значения, полученные по ослаблению рентгеновского и γ -излучения. На рис. 3–8 представлены графики зависимостей коэффициентов затухания, плотности и коэффициента теплового линейного расширения от температуры для Y_2O_3 , CeO_2 и Pr_6O_{11} .

Оксид иттрия Y_2O_3 . Линейный коэффициент затухания Y_2O_3 уменьшается от 36.75 1/м при 350 К до 36.34 при 1000 К. Зависимость линейного коэффициента затухания от температуры описывается нелинейным полиномом второй степени

$$\mu_l(T) = 36.92 - 0.4155 \times 10^{-3} T - 1.6231 \times 10^{-7} T^2.$$

Угол наклона зависимости составляет 0.0004155 1/(м К).

Плотность Y_2O_3 уменьшается от 4985 кг/м³ при 350 К до 4929 при 1000 К, т.е. примерно на 1.12%. Температурная зависимость ρ является отрицательной нелинейной функцией:

$$\rho(T) = 5006 - 0.5164 \times 10^{-1} T - 2.5275 \times 10^{-5} T^2.$$

Температурный коэффициент для плотности составляет -0.05164 кг/(м³ К).

Таблица 1. Данные по коэффициенту линейного ослабления γ -излучения μ_l и плотности ρ оксидов иттрия, церия и празеодима при 350–1000 К

T, К	μ_l , 1/м			ρ , кг/м ³		
	Y ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Y ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁
350	36.75	57.23	52.51	4985	7166	6449
400	36.72	57.16	52.46	4981	7158	6443
450	36.69	57.1	52.40	4977	7151	6435
500	36.66	57.04	52.33	4974	7143	6427
550	36.64	56.97	52.26	4970	7134	6419
600	36.61	56.91	52.18	4966	7126	6409
650	36.58	56.84	52.10	4962	7117	6399
700	36.55	56.77	52.01	4957	7108	6388
750	36.51	56.7	51.91	4953	7100	6375
800	36.48	56.63	51.80	4948	7092	6362
850	36.44	56.56	51.67	4944	7083	6347
900	36.41	56.48	51.55	4939	7073	6331
950	36.37	56.41	51.38	4934	7063	6311
1000	36.34	56.34	51.23	4929	7055	6292

Таблица 2. Данные по α оксида иттрия при 350–1000 К

Данная работа		[20], рентгеноструктурный анализ		[21], интерферометрия	
T, К	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T, К	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T, К	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹
350	6.92	301	6.7	373	6.52
400	7.1	353	7		
450	7.15	379	6.8	475	6.87
500	7.2	499	7.2		
550	7.25			575	7.14
600	7.31	609	7.3		
650	7.42			679	7.34
700	7.48	712	7.5		
750	7.61			774	7.49
800	7.72	814	7.8		
850	7.82			876	7.63
900	7.91				
950	8.05	930	8	973	7.77
1000	8.11				

Таблица 3. Данные по α оксида церия при 350–1000 К

Данная работа		[20], рентгеноструктурный анализ		[21], интерферометрия	
T, К	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T, К	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T, К	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹
350	10.68	299	10.7	370	9.97
400	10.7	391	10.6		
450	10.66	413	10.5	472	10.4
500	10.73	493	10.9		
550	10.85	541	11	573	10.64
600	10.93	619	11.2		
650	11			672	10.91
700	11.12	688	11.1		
750	11.19	776	11.3	771	11.13
800	11.22				
850	11.31	843	11.3	874	11.36
900	11.45	889	11.5		
950	11.58			973	11.56
1000	11.62	993	11.7	1076	11.76

Таблица 4. Данные по α оксида празеодима при 350–1000 К

Данная работа		[20], рентгеноструктурный анализ	
T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
350	11.1	298	10.8
400	11	374	11.3
450	11.06	479	11
500	11.21	481	11.6
550	11.36		
600	11.68		
650	12.05		
700	12.38	699	12.3
750	12.92		
800	13.41	793	13
850	14.1		
900	14.66	898	15
950	15.61		
1000	16.38	999	16.6

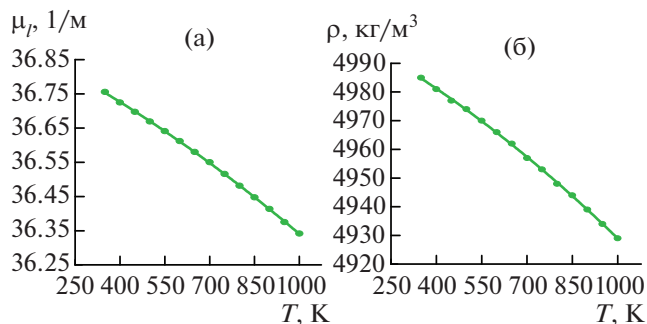


Рис. 3. Зависимости μ_l (а) и ρ (б) от температуры для Y_2O_3 .

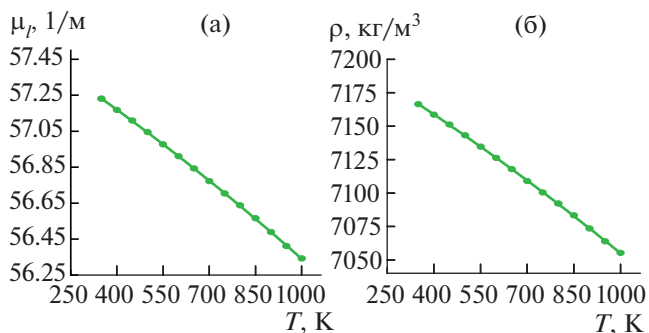


Рис. 5. Зависимость μ_l (а) и ρ (б) от температуры для CeO_2 .

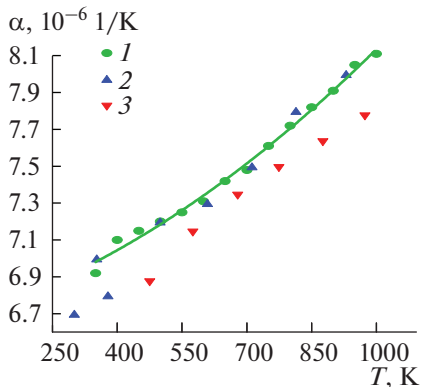


Рис. 4. Зависимость α от температуры для Y_2O_3 : 1 – данная работа, 2 – [20], 3 – [21].

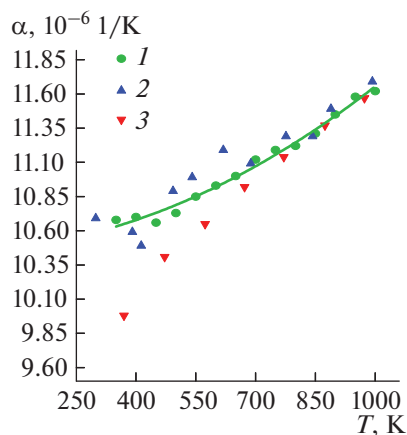


Рис. 6. Зависимость α от температуры для CeO_2 : 1 – данная работа, 2 – [20], 3 – [21].

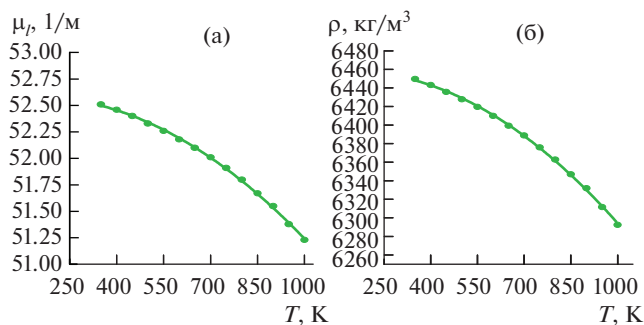


Рис. 7. Зависимость μ_l (а) и ρ (б) от температуры для Pr_6O_{11} .

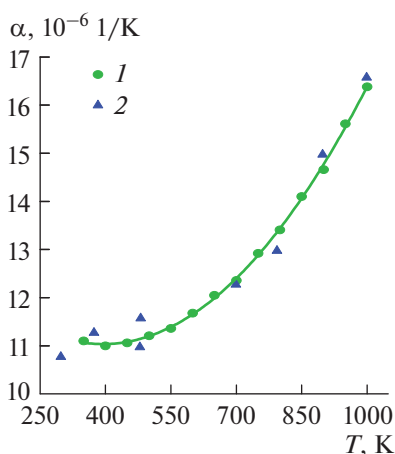


Рис. 8. Зависимость α от температуры для Pr_6O_{11} : 1 – данная работа, 2 – [20].

Коэффициент теплового линейного расширения увеличивается с температурой, а результаты для α можно представить следующим выражением:

$$\alpha(T) = 6.65 + 6.525 \times 10^{-4}T + 8.3242 \times 10^{-7}T^2.$$

Оксид церия CeO_2 . Линейный коэффициент затухания CeO_2 снижается с 57.23 1/м при 350 К до 56.34 при 1000 К. Уменьшение линейного коэффициента затухания описывается уравнением второй степени

$$\mu_l(T) = 57.63 - 10.72 \times 10^{-4}T - 2.215 \times 10^{-7}T^2.$$

Температурный коэффициент μ_l составляет -0.001072 1/(м К).

Плотность оксида церия уменьшается с увеличением температуры с 7166 при 350 К до 7055 кг/м³ при 1000 К, примерно на 1.54%. Температурная зависимость так же, как у Y_2O_3 , является отрицательной нелинейной функцией:

$$\rho(T) = 7217 - 1.342 \times 10^{-1}T + 2.7743 \times 10^{-5}T^2.$$

Температурный коэффициент ρ составляет -0.1342 кг/(м³ К).

Коэффициент теплового линейного расширения растет с температурой, и его зависимость также можно записать в виде

$$\alpha(T) = 10.45 + 0.1466 \times 10^{-3}T + 1.0577 \times 10^{-6}T^2.$$

Оксид празеодима Pr_6O_{11} . Линейный коэффициент затухания Pr_6O_{11} снижается от 52.51 1/м при 350 К до 51.23 при 1000 К. Уменьшение линейного коэффициента затухания описывается нелинейной зависимостью

$$\mu_l(T) = 52.56 + 0.4437 \times 10^{-3}T - 1.761 \times 10^{-6}T^2.$$

Температурный коэффициент μ_l равен -0.0004437 1/(м К).

Плотность Pr_6O_{11} также уменьшается при нагреве: от 6449 кг/м³ при 350 К до 6292 при 1000 К, примерно на 2.43%. Температурная зависимость является отрицательной и имеет вид

$$\rho(T) = 6454 + 0.5937 \times 10^{-1}T - 2.194 \times 10^{-4}T^2.$$

Температурный коэффициент плотности равен -0.05937 кг/(м³ К). Изменение плотности при 350–1000 К составляет 1.12% для оксида иттрия и 2.43% для оксида празеодима. Уменьшение плотности с повышением температуры почти в два раза больше для оксида празеодима по сравнению с оксидом иттрия.

Коэффициент теплового линейного расширения увеличивается с температурой, и результаты измерения коэффициента теплового расширения в диапазоне температур от 350 до 1000 К проанализированы и представлены полиномом второй степени:

$$\alpha(T) = 13.29 - 11.47 \times 10^{-3}T + 1.4560 \times 10^{-5}T^2.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы оксидов иттрия, церия и празеодима подвергались воздействию γ -излучения с использованием источника γ -излучения ¹³⁷Cs, и измерялось ослабление проходящего излучения. Приведены данные о линейном коэффициенте затухания, плотности и коэффициенте теплового линейного расширения Y_2O_3 , CeO_2 и Pr_6O_{11} в зависимости от температуры, и получены нелинейные полиномиальные уравнения для них. Для оксида иттрия уменьшение плотности с повышением температуры от 350 до 1000 К составляет 1.12%, тогда как для оксидов церия и празеодима – 1.54 и 2.43% соответственно. Снижение плотности с повышением температуры примерно в два раза больше для оксида празеодима по сравнению с оксидом иттрия, что свидетельствует о лучшей термической стабильности оксида иттрия по сравнению с оксидами празеодима и церия. Полученные значения коэффициента теплового расширения довольно хорошо согласуются со значениями, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа и интерферометрии. Однако значения по интерферометрии немного ниже, чем значения, полученные

при измерении ослабления рентгеновского и γ -излучения. Температурные зависимости плотности, коэффициента теплового расширения и линейного коэффициента ослабления γ -излучения для Y_2O_3 , CeO_2 и Pt_6O_{11} , полученные с использованием метода ослабления γ -излучения, публикуются впервые.

Авторы выражают благодарность за помощь проф. К. Goralkishan Rao и проф. С. Radhakrishnamurthy из Инструментального центра университета им. Какатия (Варангал, Индия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajeshkumar S., Poonam N.* Synthesis and Biomedical Applications of Cerium Oxide Nanoparticles – A Review // *Biotechno. Rep.* 2018. V. 17. P. 1.
2. *Eagleson M.* Concise Encyclopedia of Chemistry. De Gruyter, 1994. P. 680.
3. *Emsley J.* Nature's Building Blocks. Oxford: Oxford University press, 2011. P. 268.
4. *Narender K., Madhusuddhan Rao A.S., Gopal Kishan Rao K., Gopi Krishna N.* Thermophysical Properties of Wrought Aluminum Alloys 6061, 2219, and 2014 by Gamma Ray Attenuation Method // *Thermochimica Acta.* 2013. V. 569. P. 90.
5. *Narender K., Rao A., Rao K., Krishna N.* Temperature Dependence of Density and Thermal Expansion of Wrought Aluminum Alloys 7041, 7075, and 7095 by Gamma Ray Attenuation Method // *J. Modern Phys.* 2013. V. 4. № 3. P. 331.
6. *Madhusuddhan Rao A.S., Narender K., Gopal Kishan Rao K., Gopi Krishna N.* Thermal Expansion of Alkali Halides by Gamma-Ray Attenuation // *J. Adv. Phys.* 2013. V. 2. № 2. P. 96.
7. *Ammiraju S., Madusudhan R., Narender K., Rao K.G.K., Krishna N.G.* Thermophysical Properties of Rubidium and Lithium Halides by γ -ray Attenuation Technique // *TBT.* 2014. T. 52. № 5. С. 677.
8. *Madhusudhan Rao A.S., Narender K.* Studies on Thermophysical Properties of CaO and MgO by γ -Ray Attenuation // *J. Thermodynamics.* 2014. V. 2014. 123478.
9. *Rao A., Narender K., Rao K., Krishna N.* Thermophysical Properties of NaCl, NaBr, and NaF by γ -Ray Attenuation Technique // *J. Modern Phys.* 2013. V. 4. № 2. P. 208.
10. *Ranga Rao M., Gopikrishna N., Chandralingam S.* Thermal Properties of Sesquioxide of Samarium in the Temperature Range 300 to 1000 K // *Materials Today: Proc.* 2020. V. 27. Pt. 2. P. 1854.
11. *Русанов Б.А., Багласова Е.С., Попель П.С., Сидоров В.Е., Сабирзянов А.А.* Гамма-плотномер для исследования высокотемпературных металлических расплавов // *TBT.* 2018. T. 56. № 3. С. 455.
12. *Abdullaev R.N., Kozlovskii Yu.M., Khairulin R.A., Stankus S.V.* Density and Thermal Expansion of High Purity Nickel over the Temperature Range from 150 K to 2030 K // *Int. J. Thermophys.* 2015. V. 36. № 4. P. 603.
13. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г.* Экспериментальное исследование плотности и термического расширения перспективных материалов и теплоносителей жидкометаллических систем термоядерного реактора. Литий // *TBT.* 2011. T. 49. № 2. С. 196.
14. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г., Рошупкин В.В., Покрасин М.А.* Экспериментальное исследование плотности висмута в конденсированном состоянии в широком интервале температур // *TBT.* 2005. T. 43. № 3. С. 374.
15. *Курочкин А.Р., Попель П.С., Ягодин Д.А., Борисенко А.В., Оханкин А.В.* Плотность сплавов медь-алюминий при температурах до 1400°C по результатам измерений гамма-методом // *TBT.* 2013. T. 51. № 2. С. 224.
16. *Сивков Г.М., Ягодин Д.А., Попель П.С.* Объемные характеристики сплавов Pd–Si при температурах от комнатной до 1600°C // *TBT.* 2006. T. 44. № 4. С. 539.
17. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А.* Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *TBT.* 2006. T. 44. № 3. С. 393.
18. *Станкус С.В., Тягельский П.В.* Плотность высокочистого диспрозия в твердом и жидком состояниях // *TBT.* 2000. T. 38. № 4. С. 579.
19. *Stankus S.V., Tyagelsky P.V.* Thermal Properties of Al_2O_3 in the Melting Region // *Int. J. Thermophys.* 1994. V. 15. № 2. P. 309.
20. *Stecura S., Campbell W.J.* Thermal Expansion and Phase Inversion of Rare-Earth Oxides. U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 5847, 1961. 47 p.
21. *Wilfong R.L., Domingues L.P., Furlong L.R., Finlayson J.A.* Thermal Expansion of the Oxides of Yttrium, Cerium, Samarium, Europium, and Dysprosium. U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 6180, 1963. 25 p.
22. *Drotning W.D.* Thermal Expansion of Solids at High Temperature by the Gamma Attenuation Technique // *Rev. Sci. Instrum.* 1979. V. 50. № 12. P. 567.

УДК 536.715

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЕРМАНИЯ

© 2022 г. К. К. Маевский^{1, 2, *}¹Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: konstantinm@hydro.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

С помощью модифицированного уравнения состояния выполнено численное моделирование термодинамических параметров ударно-волнового нагружения германия в чистом виде, а также сплавов с германием в качестве компонента по термодинамически равновесной модели. Определены параметры уравнений состояния для двух фаз германия. Произведено моделирование термодинамических параметров для этих фаз Ge I и Ge II в диапазоне значений давления от 1 до 400 ГПа. Построены ударные адиабаты обеих фаз, рассчитаны значения теплоемкости вдоль нормальных изобары и изохоры, а также значения энтропии для германия в зависимости от температуры. Проведено сравнение результатов моделирования с результатами других авторов (как расчетов, так и экспериментов).

DOI: 10.31857/S0040364422050210

ВВЕДЕНИЕ

Исследования высокоэнергетического воздействия на элементы группы IVa Периодической таблицы Менделеева проводятся для решения многих задач современной науки и производства с учетом внутренних свойств данных элементов, в частности, фазовых переходов при высокоэнергетических нагрузках в элементах данной группы: углероде, кремнии и германии [1]. Большое внимание уделяется германию Ge [2–5]. Германий, являясь полупроводниковым материалом, лег в основу развития транзисторной технологии ввиду того, что имеет много преимуществ перед кремнием [6]. Как отмечается в [7], хотя кремний в области интегральных схем находится на переднем плане, растет интерес к германию в связи с большими возможностями в области субмикронных технологий. При сжатии германия наблюдается фазовый переход, при котором алмазоподобная структура (Ge I) переходит в тетрагональную структуру (Ge II) [8], и, хотя были предложены различные теоретические методы расчета уравнения состояния германия, например [9–11], исследования в этом направлении продолжают. При увеличении давления германий переходит в более плотные модификации. Новые кристаллические формы германия наблюдались при различных термодинамических условиях [12].

Существует большое число подходов к выбору уравнения состояния твердого тела при динамических нагрузках, при этом построение адекватных уравнений состояния вещества само по себе

является большой научной задачей [13]. С учетом фазовых переходов, область которых может быть рассмотрена как смесь фазы низкого и фазы высокого давления по аналогии с [14], а также с интересом к гетерогенным материалам с германием в качестве компонента, для германия желательнее использовать достаточно простую модель уравнения состояния. Сложность и разнообразие исследуемых материалов делает задачу создания простых уравнений состояния с малым числом параметров по-прежнему актуальной [15–21].

Как отмечалось в [22], переходное давление германия зависит от того, насколько близко приложенное давление к гидростатическому, и от наличия сдвигающих составляющих напряжения. Фазовое превращение германия I–II определено при давлении около 9 ГПа с уменьшением объема на 19%. Этот переход исследован при касательных напряжениях и высоких давлениях [23–30]. Существенное изменение объема в области фазового перехода компонентов, входящих в состав исследуемых материалов, позволяет расширить диапазон изменения термодинамических параметров гетерогенных материалов с такими компонентами при высокоэнергетических нагрузках. Это вызывает появление новых моделей для описания термодинамических параметров смесей, сплавов и композитов (см., например, [31–33]). Проводятся исследования сплавов, содержащих германий [34], и материалов, включающих соединения с германием [35].

Наличие большого количества исследований германия и экспериментальных данных [36, 37] позволяет провести сравнение результатов моделирования с ними. Дополнительно для верификации модели оказываются полезными результаты, полученные на основании экспериментов по ударно-волновому воздействию на гетерогенные материалы, например сплавы, где германий присутствует в качестве компонента. Термодинамически равновесная модель ТРМ [38, 39] дает возможность описывать данные, полученные на основании эксперимента, в широком диапазоне значений давления и пористости как для чистых веществ, так и для гетерогенных материалов. При этом данная модель позволяет достоверно моделировать параметры смесей и сплавов с компонентами, которые испытывают фазовый переход при ударно-волновом нагружении [40, 41]. Вопрос согласованности уравнения состояния был решен в модифицированной модели ТРМ2 [42, 43].

Целью данного исследования является построение уравнений состояния германия для двух фаз (Ge I и Ge II), позволяющих достоверно рассчитывать термодинамические параметры, такие как давление, коэффициент сжатия, массовая и волновая скорости при моделировании ударно-волнового нагружения.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для моделирования термодинамических параметров при ударно-волновом нагружении германия используется уравнение состояния модели ТРМ2. Данная модель является развитием модели ТРМ, которая разработана для расчета гетерогенных материалов [42, 43]. При расчетах используется предположение о том, что все компоненты исследуемого материала при высокоэнергетическом воздействии находятся в термодинамическом равновесии. Уравнения для конденсированного компонента выписываются как суммы потенциальных и тепловых компонентов давления P_C , P_T , и удельной энергии E_C , E_T :

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

$$P_T(\sigma, \tau) = c_{V0} \rho_0 T_0 (\tau - 1) \sigma k \frac{1 + a_1 \tau}{1 + a_2 \tau}, \quad (2)$$

$$E_C(\sigma) = \frac{c_0^2}{n} \left(\frac{1}{n-1} (\sigma^{n-1} - 1) - 1 + \frac{1}{\sigma} \right),$$

$$E_T(\sigma, \tau) = F(\tau) - c_{V0} T_0 k \frac{1 + 2a_2 \tau + (a_1 - a_2 + a_1 a_2) \tau^2}{(1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma), \quad (3)$$

$$F(\tau) = c_{V0} T_0 \left[(\tau - 1) \left(\lambda - \frac{b_1}{b_2} \right) - \frac{1}{b_2} \left(1 - \frac{b_1}{b_2} \right) \ln \left(\frac{1 + b_2 \tau}{1 + b_2} \right) \right].$$

Здесь ρ , ρ_0 – текущая и начальная плотность; $\sigma = \rho/\rho_0$ – степень сжатия; T – температура; T_0 – температура при нормальных условиях; $\tau = T/T_0$ – относительная температура; c_{V0} , c_0 – соответственно значение теплоемкости и скорости звука в нормальных условиях. С учетом области применения модели для областей давления больше 1 ГПа начальная энергия E_0 при нормальных условиях не принимается в расчет. Значения теплоемкости вдоль изохоры c_V и изобары c_P рассчитываются по следующим уравнениям:

$$c_V(\sigma, \tau) = c_{V0} \left[\lambda - \frac{1 + b_1 \tau}{1 + b_2 \tau} \right] - c_{V0} k \frac{2\tau(a_1 - a_2 + a_1 a_2 - a_2^2)}{(1 + a_2 \tau)^3} \ln(\sigma), \quad (4)$$

$$c_P(\sigma, \tau) = c_V(\sigma, \tau) - T_0 \tau \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (5)$$

Параметры определяются по соответствию экспериментальным данным. Функции энтропии, энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса получены в следующем виде:

$$S(\sigma, \tau) = c_V [S_1(\sigma, \tau) + S_2(\sigma, \tau)] + S_3,$$

$$S_1(\sigma, \tau) = (\lambda - 1) \ln(\tau) + \left(1 - \frac{b_1}{b_2} \right) \ln(1 + b_2 \tau) + k \frac{a_1 - a_2 + a_1 a_2 - a_2^2}{a_2 (1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma),$$

$$S_2(\sigma, \tau) = k \frac{a_1 - 1 - a_2 - 2a_1 \tau - a_1 a_2 \tau^2}{(1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma), \quad (6)$$

$$H(\sigma, \tau) = E(\sigma, \tau) + \frac{P(\sigma, \tau)}{\sigma \rho_0},$$

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

Для построения ударных адиабат гетерогенных материалов выписываются условия сохранения потока массы для каждого компонента смеси и условия сохранения потоков импульса и энергии для смеси в целом на фронте ударной волны. При этом газ в порах рассматривается как один из компонентов. Данный подход позволяет моделировать как гетерогенные материалы, так и чистые вещества. В последнем случае расчет проводится для смеси с одним конденсированным компонентом [42]. В итоге получается следующее выражение для исследуемого материала, в состав которого входят z конденсированных компонентов, с начальными объемными долями μ_{k0} :

Параметры уравнения состояния для германия

Параметр	Ge I	Ge II
ρ_0 , г/см ³	5.323	6.572
c_{V0} , Дж/(кг К)	310.3	310.3
c_0 , м/с	3733	3597
n	4.3	4.1
S_3	-3914	-3513
a_1	2.506×10^{-3}	1.049×10^{-3}
a_2	3.754×10^{-3}	2.417×10^{-3}
k	0.751	1.152
b_1	-69.424	-69.424
b_2	18.845	18.845
λ	-2.436	-2.436

$$P = \frac{\sum_{i=1}^z A_i \frac{\mu_{i0}}{\sigma_i} \left[\left(h_i - \frac{n_i + 1}{n_i - 1} \right) \sigma_i^{z_i} + \frac{2n_i \sigma_i}{n_i - 1} - h_i - 1 \right]}{\sum_{i=1}^z \frac{\mu_{i0}}{\sigma_i} h_i + \left(\frac{h_g}{\sigma_g} \right) \left(1 - \sum_{i=1}^z \mu_{i0} \right) - 1},$$

$$h_i = \frac{2}{\Gamma_i} + 1, \quad h_g = \frac{2}{\gamma - 1} + 1.$$

Здесь $\sigma_i = \rho_i/\rho_{i0}$, $\sigma_g = \rho_g/\rho_{g0}$ – значения коэффициента сжатия соответствующего компонента; $A_i = \rho_{0i} c_{0i}/n_i$, n_i – производная изотермического модуля упругости; ρ_g , ρ_{g0} – текущая и начальная плотности газа; $\gamma = 1.41$ – показатель адиабаты. Для газа используется уравнение состояния идеального газа. Значение теплоемкости для газа – 718 Дж/(кг К), плотность $\rho_{g0} = 1.293 \times 10^{-3}$ г/см³, что соответствует воздуху [44]. Функция $\Gamma = P_T V/E_T$ определяет вклад тепловых компонентов давления (2) и удельной энергии (3) [38]. С учетом условия равенства температур компонентов можно построить соответствующие ударные адиабаты.

Параметры, которые определены для двух фаз германия, приведены в таблице.

Указанные параметры позволяют описывать данные, полученные на основании экспериментов по ударно-волновому нагружению для германия, в пределах точности эксперимента. Методика определения параметров конденсированных компонентов описана в [42]. Параметры k , a_1 , a_2 определяются по зависимости Γ , которая является аналогом коэффициента Грюнайзена. Значения λ , b_1 , b_2 получены на основании экспериментальных данных по $c_V(T)$. Значение энтропии фазы германия Ge I при нормальных условиях – 31.09, для Ge II – 60.18 Дж/(моль К); значения изотермического модуля упругости – 74.18 и 85.03 ГПа соответственно; T_0 в расчетах принималась равной 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для верификации модели проведено сравнение результатов моделирования с имеющимися данными для двух фаз германия. Изотерма для германия Ge I при $T = 300$ К, полученная по (1), (2), экспериментальные данные [45] и результаты модельных расчетов [9, 46–48] показаны на рис 1. Для сравнения полученных результатов с ранее проведенными исследованиями используются модельные расчеты, которые добавлены на рис. 2 из работы [9], где для Ge I применялись следующие значения изотермического модуля упругости: $B_0 = 74.9$ ГПа [45, 49] и $B'_0 = 4.35$ [49]. В расчетах по (1), (2) $B_0 = 74.18$ ГПа и $n = B'_0 = 4.3$.

Для проверки достоверности описания вклада тепловых составляющих в рассматриваемом урав-

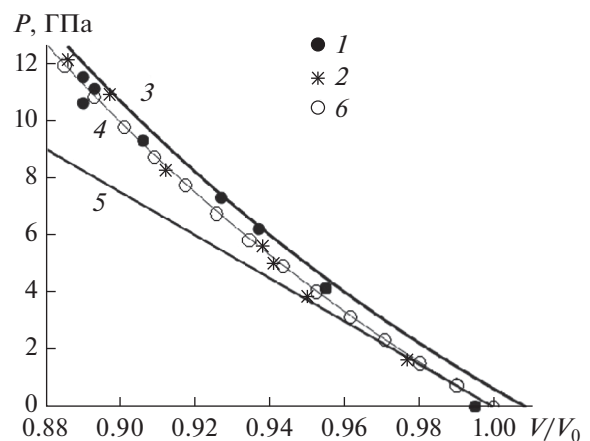


Рис. 1. Давление в зависимости от степени сжатия германия Ge I при $T = 300$ К; экспериментальные данные [45]: 1 – методом негерметичной ячейки, 2 – методом герметичной ячейки; расчеты: 3 – расчет [9], 4 – уравнения [46, 47], 5 – уравнение состояния [48], 6 – уравнения (1), (2).

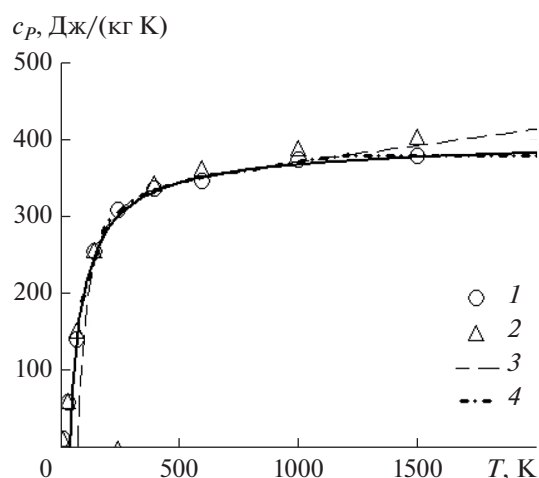


Рис. 2. Зависимости теплоемкости германия от температуры: сплошная линия – модельный расчет (4); данные: 1 – [49], 2 – [50], 3 – [51], 4 – [52].

нении состояния рассчитаны значения изобарной теплоемкости германия при нормальном давлении и температурах в диапазоне от 100 до 2000 К. Результаты моделирования изобарной теплоемкости c_p для германия в зависимости от температуры показаны на рис. 2. Для сравнения приведены данные экспериментов [49, 50] и расчетов по моделям других авторов [51, 52]. Результаты модельного расчета изохорной теплоемкости германия c_V представлены на рис. 3. На нем же показаны результаты расчетов и экспериментальные значения изохорной теплоемкости, полученные в [53] с учетом приведенных в [49] экспериментальных значений изобарной теплоемкости, температурного коэффициента объемного расширения и изотермической сжимаемости.

Расчетные зависимости энтропии для германия в сравнении с данными из [8, 51] показаны на рис. 4 до температуры 3500 К. Достигнуто хорошее соответствие расчетных кривых рассматриваемой модели с имеющимися данными.

Результаты моделирования ударно-волнового нагружения для германия плотностью $\rho_0 = 5.328 \text{ г/см}^3$ и данные, полученные на основании экспериментов из [2, 36, 54], приведены на рис. 5 в переменных давление–массовая скорость, на рис. 6 в переменных давление–степень сжатия. Начало фазового перехода германия при расчетах по авторской модели предполагается также при давлении 9 ГПа, аналогично [22]. Значение плотности фазы высокого давления Ge II определено, исходя из уменьшения объема на 19% [22] $\rho_0 = 6.572 \text{ г/см}^3$. Излом кривой при 30 ГПа определяется как окончание фазового перехода, т.е. полный переход фазы германия Ge I в фазу Ge II. По-

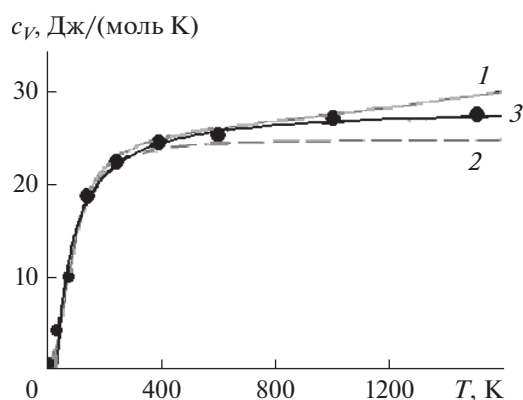


Рис. 3. Зависимости изохорной теплоемкости германия от температуры: результаты моделирования: 1 – результаты расчетов [53], 2 – расчет в рамках модели Дебая [53], 3 – модельный расчет (5); точки – результаты расчетов [53].

лучено достоверное описание имеющихся данных, полученных на основании экспериментов.

Результаты моделирования показывают, что авторская модель позволяет достоверно описывать данные экспериментов для германия. При более интенсивных нагрузках образцов экспериментальные точки приближаются к ударной адиабате германия Ge II для той же начальной плотности, что у образцов Ge I. Это может свидетельствовать о полном переходе германия в фазу высокого давления, которая в данном случае соответствует Ge II.

Учитывая необходимость моделирования различных по составам гетерогенных материалов с германием в качестве компонента, представляет интерес сравнить результаты расчетов по моделям ТРМ и ТРМ2. Как отмечалось в [42], модель ТРМ хорошо описывает динамические параметры удар-

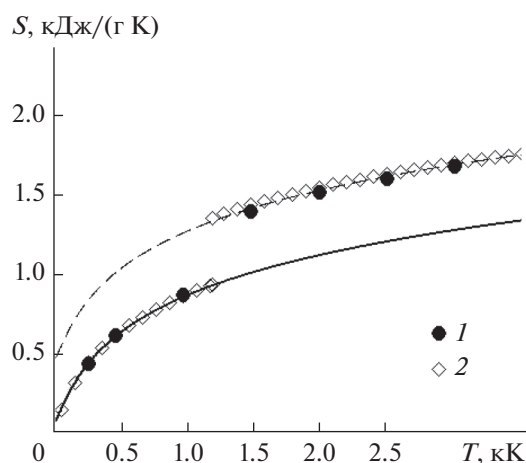


Рис. 4. Зависимости энтропии германия от температуры: сплошная линия – расчет для Ge I, штриховая – Ge II; экспериментальные данные: 1 – [8], 2 – [51].

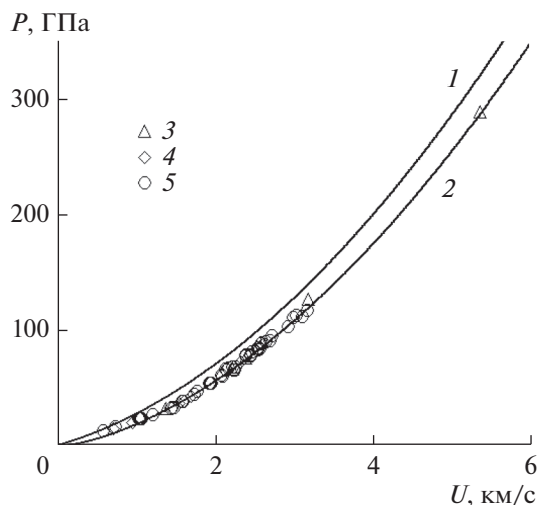


Рис. 5. Ударные адиабаты германия, давление в зависимости от массовой скорости: 1 – результаты расчета для Ge I, 2 – Ge II; эксперимент: 3 – [2], 4 – [54], 5 – [36].

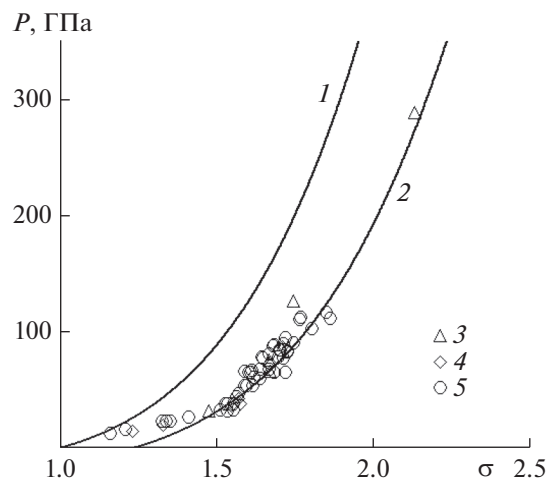


Рис. 6. Ударные адиабаты германия, давление в зависимости от степени сжатия: обозначения аналогичны рис. 5.

но-волнового нагружения, такие как давление, коэффициент сжатия, волновые и массовые скорости, однако завышает до 10% значения температуры при высоких давлениях. Этот факт связан с тем, что используется постоянное значение теплоемкости, по аналогии с [55]. При этом для определения параметров модели ТРМ2 требуются экспериментальные данные зависимости теплоемкости от температуры. Ввиду того, что в состав гетерогенного материала могут входить компоненты, по которым отсутствуют или недостаточно таких данных, более простая модель ТРМ может быть полезна на начальной стадии исследования новых материалов.

Сравнительные расчеты по двум моделям для германия показаны на рис. 7. На основании этих расчетов можно сделать вывод, что до значения волновой скорости 7 км/с, соответствующего давлению 100 ГПа, результаты расчетов по обеим моделям близки. Небольшое расхождение наблюдается при более высоких значениях динамических нагрузок. Дополнительной линией показано значение волновой скорости 4.3 км/с, которое соответствует давлению фазы Ge I 9 ГПа. При данной волновой скорости значения термодинамических потенциалов Гиббса (6) Ge I и Ge II равны. Этот результат можно рассматривать как область начала фазового перехода при высокоэнергетическом воздействии.

Параметры, которые дали возможность достоверно описать высокоэнергетическое нагружение германия, позволили описать ударно-волновое нагружение сплавов золота Au и Ge. Для моделирования необходимо знать лишь состав и плотность сплава для описания динамического нагружения. Результаты расчетов по модели ТРМ для трех сплавов Au с Ge, имеющих следующие значения плотности и массовых долей –

$\rho_0 = 16.851 \text{ г/см}^3$, Au(94.2 мас. %)Ge(5.8); $\rho_0 = 16.111 \text{ г/см}^3$, Au(92.1)Ge(7.9); $\rho_0 = 15.536 \text{ г/см}^3$, Au(90.7)Ge(9.3), и данные экспериментов [37] представлены на рис. 8. Для наглядности расчеты и данные показаны со сдвигом 1.0 км/с по значению волновой скорости. Результаты расчетов хорошо соответствуют данным экспериментов. Предполагается, что фазовый переход германия в сплаве начинается при тех же условиях, что в чистом германии. Данное предположение получило свое подтверждение при расчетах смесей с двумя компонентами, испытывающими фазовый переход [38].

На основании проведенного моделирования можно сделать вывод, что предложенная схема опи-

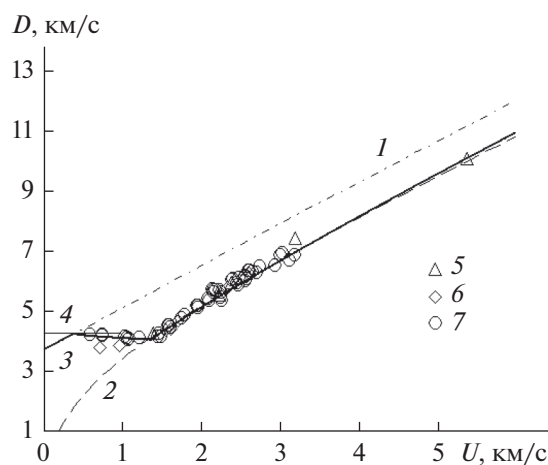


Рис. 7. Ударные адиабаты германия в переменных волновая скорость–массовая скорость; расчет: 1 – Ge I; 2 – Ge II, модель ТРМ2; 3 – расчет с учетом фазового перехода фаз германия Ge I–Ge II по модели ТРМ [10]; 4 – при волновой скорости $D = 4.3 \text{ км/с}$; эксперимент: 5 – [2], 6 – [54], 7 – [36].

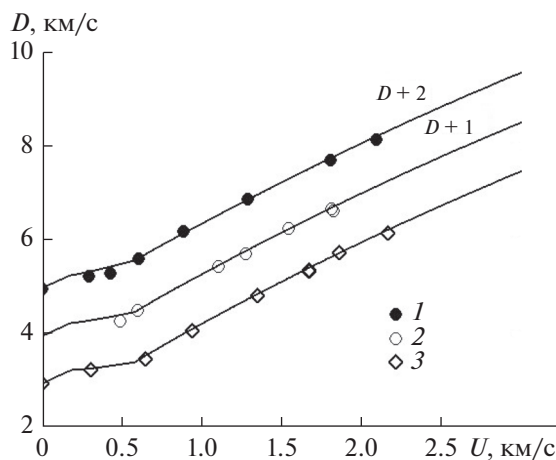


Рис. 8. Ударные адиабаты сплавов золота и германия по модели ТРМ [10] в переменных волновая скорость–массовая скорость; эксперимент: 1 – Au(94.2 мас. %)Ge(5.8), 2 – Au(92.1)Ge(7.9), 3 – Au(90.7)Ge(9.3).

сания термодинамических параметров при высоких динамических нагрузках позволяет описывать поведение чистого германия и материалов с ним в качестве компонента. Показано хорошее соответствие результатов расчетов данным, полученным на основании экспериментов для сплавов германия с золотом. Отклонение расчетных точек на рис. 7 от данных, полученных на основании эксперимента [2] при значении волновой скорости 7 км/с для Ge II, возможно, связано с наличием фазовых переходов при более высоких давлениях. В данной работе рассмотрено только фазовое превращение германия I–II. При наличии экспериментальных данных, которые позволят достоверно определить другие области фазовых переходов, авторская модель может быть использована и в этом случае. На данный момент существует много работ по описанию фазовых переходов в германии. Однако наличие выпадающих точек и высокий уровень интереса к данному материалу подтверждает необходимость дальнейших работ в этом направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе построены термодинамически согласованные малопараметрические уравнения состояния для германия двух фаз Ge I и Ge II. Определены параметры уравнений, позволяющие достоверно описывать значения теплоемкости, энтропии, энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса германия для двух фаз. Построены ударные адиабаты германия в диапазоне от 1 до 400 ГПа. При малом количестве параметров, определяемых по соответствию экспериментальным данным, получено достоверное описание ударно-волнового нагружения германия.

Результаты численного моделирования хорошо соответствуют данным, полученным на основании экспериментов, и не противоречат расчетам других авторов. Описанная модель может быть полезной при расчетах термодинамических параметров материалов с компонентами, которые испытывают фазовые переходы при высокоэнергетическом воздействии.

Работа выполнена при поддержке бюджетного проекта III.22.3.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen X., Zhang C., Meng Y., Zhang R., Lin H., Struzhkin V.V., Mao H. β -tin \rightarrow Imma \rightarrow sh Phase Transitions of Ge // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 135502.
2. Павловский М.Н. Образование металлических модификаций Ge и Si в условиях ударного сжатия // ФТТ. 1967. Т. 9. № 11. С. 3192.
3. Станкус С.В., Хайруллин Р.А., Тягельский П.В. Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии // ТВТ. 1999. Т. 37. № 4. С. 559.
4. Александрова М.М., Бланк В.Д., Буга С.Г. Фазовые переходы в Ge и Si в условиях деформации сдвига под давлением до 12 ГПа и P - T - γ диаграммы этих элементов // ФТТ. 1993. Т. 35. № 5. С. 1308.
5. Principi E., Decremps F., Di Cicco A., Datchi F., De Panfilis S., Filippini A., Polian A. Pressure Induced Phase Transitions in Amorphous Ge // Phys. Scr. 2005. V. 115. P. 381.
6. Claeys C., Simoen E. Germanium-based Technologies from Materials to Devices. Amsterdam: Elsevier, 2007.
7. Chronos A., Bracht H. Diffusion of n-type Dopants in Germanium // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. P. 011301.
8. Свойства элементов. Спр. изд. / Под ред. Дрица М.Е. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
9. Магомедов М.Н. Об уравнении состояния и свойствах различных полиморфных модификаций Si и Ge // ФТТ. 2017. Т. 59. № 6. С. 1065.
10. Maevskii K.K. Germanium and Germanium–Gold Alloys under Shock Wave Loading // Math. Montisnigri. 2021. V. 50. P. 140.
11. Vohra Y.K., Brister K.E., Desgreniers S., Ruoff A.L., Chang K.J., Cohen M.L. Phase-transition Studies of Germanium to 1.25 Mbar // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 1944.
12. Malone B.D., Cohen M.L. Electronic Structure, Equation of State, and Lattice Dynamics of Low-pressure Ge Polymorphs // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 054101.
13. Ломоносов И.В., Фортнова С.В. Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
14. Чарахчян А.А., Милявский В.В., Хищенко К.В. Применение моделей смеси для анализа ударно-волновых экспериментов с неполным фазовым превращением // ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 254.
15. Khishchenko K.V. Equation of State for Vanadium at High Pressures // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1787. P. 012001.
16. Holzapfel W.B. Equations of State for Cu, Ag, and Au and Problems with Shock Wave Reduced Isotherms // High Press. Res. 2010. V. 30. № 3. P. 372.
17. Kadatskiy M.A., Khishchenko K.V. Theoretical Investigation of the Shock Compressibility of Copper in the

- Average-atom Approximation // *Phys. Plasmas*. 2018. V. 25. P. 112701.
18. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* Consistent Interpretation of Experimental Data for Expanded Liquid Tungsten near the Liquid-gas Coexistence Curve // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 97. P. 024205.
 19. *Krivosheina M.N., Tsch E.V.* Equations of State in Materials Beyond the Assumption of Isotropy of Volume Compressibility // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1128. P. 012102.
 20. *Maevskii K.K.* Thermodynamic Parameters of Lithium Deuteride in Pressure Range 5-1000 Gigapascals // *Math. Montisnigri*. 2018. V. 41. P. 123.
 21. *Гилев С.Д.* Малопараметрическое уравнение состояния алюминия // *ТВТ*. 2020. Т. 58. № 2. С. 179.
 22. *Tonkov Yu.E., Pomyatovsky E.G.* Phase Transformations of Elements under High Pressure. Boca Raton: CRC Press, 2004. 390 p.
 23. *Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Бурдина К.П.* Получение плотных модификаций германия и кремния в условиях одновременного действия высокого давления и напряжения сдвига // *Докл. АН СССР*. 1966. Т. 168. № 2. С. 314.
 24. *Okai B., Yoshimoto T.* Stress-induced Phase Change of Single-Crystalline GaSb, InAs, and Ge // *J. Phys. Soc. Japan*. 1978. V. 45. P. 1887.
 25. *Qadri S.B., Skelton E.F., Webb A.W.* High Pressure Studies of Ge Using Synchrotron Radiation // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 3539.
 26. *Meade C., Jeanloz R.* Acoustic Emissions and Shear Instabilities During Phase Transformations in Si and Ge at Ultrahigh Pressures // *Nature*. 1989. V. 39. P. 616.
 27. *Blank V.D., Malyushitskaya Z.V.* Structural Mechanisms of the Si(Ge) I–III Phase Transformations // *Acta Crystallogr. A*. 1990. V. 96. P. 348.
 28. *Александрова М.М., Бланк В.Д., Буга С.Г.* Фазовые переходы в Ge и Si в условиях деформации сдвига под давлением до 12 ГПа и P – T – γ -диаграммы этих элементов // *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 5. С. 1308.
 29. *Imai M., Mitamura T., Yaoita K., Tsuji K.* Pressure-induced Phase Transition of Crystalline and Amorphous Silicon and Germanium at Low Temperatures // *High Pres. Res.* 1996. V. 15. P. 167.
 30. *Principi E., Decremps F., Di Cicco A., Datchi F., De Panfilis S., Filippini A., Polian A.* Pressure Induced Phase Transitions in Amorphous Ge // *Phys. Scr.* 2005. V. 115. P. 381.
 31. *Krueger B.R., Vreeland T.* A Hugoniot Theory for Solid and Powder Mixtures // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 710.
 32. *Nayak B., Menon S.* Non-equilibrium Theory Employing Enthalpy-based Equation of State for Binary Solid and Porous Mixtures // *Shock Waves*. 2018. V. 28. P. 141.
 33. *Maevskii K.K., Kinelovskii S.A.* Thermodynamic Parameters for Mixtures of Quartz under Shock Wave Loading in Views of the Equilibrium Model // *AIP Conf. Proc.* 2015. V. 1683. P. 020132.
 34. *McQueen R.G., Marsh S.P., Taylor J.W., Fritz J.N., Carter W.J.* The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies. In: *High Velocity Impact Phenomena* / Ed. Kinslow R. N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 293.
 35. *Zhang C., Jin Y., Kong P., Li S., Chen S., Zhang W., Cheng S., He K., Dai W.* Theoretical Investigations on the Structural Stability, Structural and Physical Properties, and Bonding Feature for RuX (X = Si, Ge, Sn) with B20 and B2 Phases // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 24. P. 101116.
 36. *LASL Shock Hugoniot Data* / Ed. Marsh S.P. Berkeley: Univ. of California Press, 1980. 658 p.
 37. *Levashov P.R., Khishchenko K.V., Lomonosov I.V., Fortov V.E.* Database on Shock-wave Experiments and Equations of State Available Via Internet // *AIP Conf. Proc.* 2004. V. 706. P. 87.
 38. *Маевский К.К., Кинеловский С.А.* Термодинамические параметры смесей с нитридом кремния при ударно-волновом воздействии в представлениях равновесной модели // *ТВТ*. 2018. Т. 56. № 6. С. 876.
 39. *Маевский К.К.* Численное исследование ударно-волнового нагружения металлических композитов на базе W и WC // *ЖТФ*. 2021. Т. 91. № 5. С. 815.
 40. *Maevskii K.K., Kinelovskii S.A.* Shock Wave Loading of High-strength Ceramics with Components Undergoing Phase Transitions // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1783. P. 020143.
 41. *Maevskii K.K.* Modelling of Polymorphic Phase Transitions under Shock Wave Loading // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2103. P. 020009.
 42. *Маевский К.К., Кинеловский С.А.* Численное моделирование термодинамических параметров высокопористой меди // *ЖТФ*. 2019. Т. 89. № 8. С. 1158.
 43. *Маевский К.К.* Численное моделирование термодинамических параметров углерода // *ТВТ*. 2021. Т. 59. № 5. С. 701.
 44. *Милявский В.В., Фортвов В.Е., Фролова А.А., Хищенко К.В., Чарахчян А.А., Шуришалов Л.В.* Расчет ударного сжатия пористых сред в конических твердотельных мишенях с выходным отверстием // *ЖВМиМФ*. 2006. Т. 46. № 5. С. 913.
 45. *Menoni C.S., Hu J.Z., Spain I.L.* Germanium at High Pressures // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. № 1. P. 362.
 46. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог–МГУ, 2000. 292 с.
 47. *Pandya T.C., Thakar N.A., Bhatt A.D.* Analysis of Equations of State and Temperature Dependence of Thermal Expansivity and Bulk Modulus for Silicon // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 377. P. 012097.
 48. *Kwon T.H., Kim S.C.* Thermal Properties of NaCl Crystal under High Pressure // *Physica B*. 1995. V. 205. № 3. P. 331.
 49. *Физические величины*. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
 50. *Таблицы физических величин* / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
 51. *Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Кн. 1. М.: Наука, 1979. 440 с.
 52. *Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Кн. 2. М.: Наука, 1979. 344 с.
 53. *Рехвиашвили С.Ш., Кунижев Х.Л.* Исследование влияния решеточного ангармонизма на теплоемкость алмаза, кремния и германия // *ТВТ*. 2017. Т. 55. № 2. С. 320.
 54. *Compendium of Shock Wave Data* / Ed. van Thiel M. Report UCRL-50108. Livermore: Lawrence Livermore Laboratory, 1977.
 55. *Острик А.В.* Построение уравнений состояния композиционных материалов из аморфных компонентов в области ударных сжатий и с учетом зависимости теплоемкости от температуры // *Конструкции из композиционных материалов*. 2018. Т. 2. С. 48.

УДК 69.2:661.2+661.8

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОПРОЦЕНТНОГО ФЕРРОТИТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ

© 2022 г. С. О. Байсанов¹, В. В. Толоконникова¹,
Г. И. Нарикбаева^{1, *}, И. Я. Корсукова¹, Н. Р. Воробкало^{1, 2}

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

²Карагандинский технический университет им. Абылкаса Сагинова, Караганда, Казахстан

*E-mail: met.rasplav@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Предложена методика изучения фазовых равновесий металлической системы на основе титана с позиции концепции Бьеррума–Гуггенгейма, и создана математическая модель, применимая для получения низкопроцентных марок ферротитана с использованием кремнийалюминиевых восстановителей. С термодинамической точки зрения изучены бинарные системы Ti–Fe, Ti–Si и Ti–Al, моделирующие основной состав ферротитана. Для установления корреляционных зависимостей коэффициента Бьеррума–Гуггенгейма для этих трех бинарных систем получены данные о характере межчастичного взаимодействия в расплавах с выводом аналитических выражений для линий ликвидуса и солидуса. Также обработаны экспериментальные данные о жидкой и твердой фазах равновесных составов от температуры плавления железа до стабильной эвтектики. Для аналитического описания линий ликвидуса и солидуса на диаграммах состояний целого класса систем предложены два типа обобщенного математического выражения в форме модифицированного уравнения Шредера–Ле Шателье.

DOI: 10.31857/S0040364422050192

ВВЕДЕНИЕ

Титан является очень важным элементом с точки зрения металлургии [1]. На сегодняшний день основным материалом, используемым для легирования, раскисления и дегазации стали титаном, является ферротитан. Более 70% производимого в мире ферротитана используется для легирования нержавеющей и жаропрочных марок сталей. Жаропрочные стали на основе железа с добавлением титана являются одними из важнейших конструкционных материалов в области высокотемпературных технологий [2]. Титан в небольших количествах стабилизирует нержавеющие стали, повышает стойкость сплавов к окислению, увеличивает предел прочности за счет измельчения зерна, а также предел текучести мартенситной стали [3]. Поэтому информация, касающаяся его влияния на фазовые состояния жаропрочных сталей и особенно на базовую бинарную систему Fe–Ti, а также и на теплофизические свойства сплавов этой системы при высоких температурах, особенно важна [4]. Благодаря этому он нашел свое широкое применение в черной металлургии. Это в значительной мере предопределяет как общий спрос на него, так и объемы его производства [5].

В настоящее время в Республике Казахстан отсутствуют промышленные предприятия по выпуску титаносодержащих ферросплавов. В связи с этим предприятия, нуждающиеся в подобных сплавах, вынуждены использовать альтернативные виды ферросплавов, не позволяющие в полной мере придавать специфические свойства сталям. Поэтому на предприятиях сортамент высокопрочных сталей сокращен до минимума или вообще отсутствует. Республика Казахстан обладает необходимыми запасами минерального сырья, вполне пригодного для организации производства данных видов сплавов, однако отечественные металлургические предприятия вынуждены импортировать необходимые для раскисления и легирования комплексные сплавы на основе алюминия, кремния, титана, марганца и хрома. Многостадийность, многокомпонентность, пониженный выход сплава, а также дороговизна шихтовых материалов ограничивают применение существующих традиционных технологий по выплавке титаносодержащих ферросплавов [6, 7].

В последнее время ферросплавная промышленность производит ферротитан с содержанием 30–70% Ti, 5–35% Al, 0.5–35% Si и 0.2–1.0% C. Содержание титана в ферротитане находится в

пределах 30–70%, и поэтому к нему применимы в основном марки ФТн 30 и ФТн 50–70. Низко- и высокопроцентные марки ферротитана относятся к группе так называемых “малых ферросплавов”. Основным сырьем для производства низкопроцентного ферротитана служит ильменитовый концентрат, произведенный из ильменитовых и титаномагнетитовых руд.

Выбор технологического процесса для получения ферротитана основывается прежде всего на оценке физико-химических свойств его соединений. Высокая активность титана и резкое снижение его свойств при небольшом повышении содержания примесей обуславливают применение особых технологических приемов в процессе его производства.

Алюминотермический способ получения ферротитана наиболее распространен в практике. За последние годы он значительно усовершенствован и применяется в нескольких вариантах как в обычном внепечном, так и при эксплуатации электродуговых печей с предварительным подогревом шихтовых материалов и добавлением различных осадителей.

Расход алюминия на восстановление термодинамически непрочных оксидов железа для обеспечения нормального теплового режима плавки недостаточно оправдан ввиду его высокой стоимости и большого потребления при внепечной выплавке. Поэтому авторами [8] предложен способ снижения расхода алюминия в шихтовой смеси для выплавки Ti–Al–Si сплава в электродуговой печи. Существенное снижение расхода алюминия связано с использованием титановых отходов и ферросилиция в составе шихты.

Вследствие высокой стоимости ферросилиция и порошка алюминия и для снижения себестоимости выплавки комплексных титансодержащих ферросплавов авторами разработана технология алюмосиликотермической выплавки низкопроцентного ферротитана с использованием в качестве восстановителя дешевого кремнеалюминиевого сплава – ферросиликоалюминия. Производство и применение таких комплексных сплавов представляют собой сложную научно-техническую проблему. Она связана, во-первых, с разработкой технологии производства и, во-вторых, с получением рациональных составов сплавов, обеспечивающих достаточно высокое сквозное извлечение активных элементов из сырья. В этой связи перспективным направлением развития ферросплавной промышленности Казахстана является разработка научных основ и технологии производства при выплавке низкопроцентного ферротитана с вовлечением в металлургический передел ферросиликоалюминия [9–11].

При применении нетрадиционного для металлургии ферросиликоалюминия в качестве метал-

лического восстановителя в процессах выплавки сплавов на основе Ti возникает проблема поведения в комплексе алюминия и кремния в этих сплавах. Поскольку в систему дополнительно вводится чужеродный металл (кремний), возникает вопрос о возможном образовании прочных гетерополярных (ионных, ковалентных, металлических) связей алюминия в расплавах системы Al–Ti–Fe. Если они в соответствующих системах в области составов традиционных рафинированных ферросплавов будут испытывать отрицательные отклонения от идеальности и не будут склонны к образованию различных сложных ассоциатов, тогда препятствия к применению нового в металлургии ферросиликоалюминия в качестве металлического восстановителя не возникнет.

Цель настоящей работы состоит в разработке теоретических основ с применением математического аппарата на основе концепции Бьеррума–Гуггенгейма технологии производства низкопроцентного ферротитана с использованием ферросиликоалюминия, что докажет принципиальную возможность его выплавки с использованием данного кремнийалюминиевого сплава в качестве восстановителя.

МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящее время разработана методика, математический аппарат и основные термодинамические и концентрационные взаимосвязи на линиях фазового равновесия “твердое–жидкость” [12, 13]. Из всего многообразия расчетных методов решения прямой задачи Гиббса из теории растворов ни один не является универсальным [14–17]. Поэтому при подходе к оценкам термодинамических и структурных свойств на основе диаграммы состояния хотелось бы отметить перспективность данного направления. Разработанный метод математического описания линий моновариантных фазовых равновесий на диаграмме состояния базируется на единой аналитической основе и представляет собой модифицированное уравнение Шредера–Ле Шателье.

При анализе многочисленных диаграмм состояний как металлических, так и оксидных систем, с позиции концепции Бьеррума–Гуггенгейма обнаружена общая закономерность, которая позволяет получить математические выражения для линий ликвидуса L и солидуса S .

В качестве меры отклонения использован известный в литературе коэффициент Бьеррума–Гуггенгейма

$$\ln a_i = \Phi_i \ln x_i,$$

где Φ_i – осмотический коэффициент Бьеррума–Гуггенгейма, x_i – концентрация кристаллизиру-

ющего компонента, a_i – активность кристаллизующегося компонента.

В обобщенном виде изменение коэффициентов распределения компонентов между твердой и жидкой фазами вдоль линий ликвидуса и солидуса на диаграммах состояний представляются в виде

$$\frac{\ln x_1^L}{x_1^S} = \frac{\ln a_1^S}{a_1^S} \frac{1}{\Phi_1},$$

$$\frac{\ln x_2^L}{x_2^S} = \frac{\ln a_2^S}{a_2^S} \frac{1}{\Phi_2}.$$

Отношение активностей компонентов в расплаве и в твердом растворе вдоль линии фазового равновесия при данной температуре для реальных систем вычисляется по уравнению Шредера–Ле Шателье:

$$\ln \frac{a_1^L}{a_1^S} = \ln \frac{x_{1,id}^L}{x_{1,id}^S} = \frac{\Delta H_{m,i,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i,1}} - \frac{1}{T} \right) + \int_T^{T_{m,i,1}} \left[\frac{1}{RT^2} \int_T^{T_{m,i,1}} \Delta c_{p,1} dT \right] dT, \quad (1)$$

$$\ln \frac{a_2^L}{a_2^S} = \ln \frac{x_{1,id}^L}{x_{1,id}^S} = \frac{\Delta H_{m,i,2}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i,2}} - \frac{1}{T} \right) + \int_T^{T_{m,i,2}} \left[\frac{1}{RT^2} \int_T^{T_{m,i,2}} \Delta c_{p,2} dT \right] dT, \quad (2)$$

где $\Delta H_{m,i(2)}$ – энтальпия плавления первого и второго компонентов при температуре плавления, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К; $T_{m,i(2)}$, T – температуры плавления первого и второго компонентов и кристаллизации расплавов, К; $\Delta c_{p,i(2)}$ – изменение теплоемкости при плавлении компонентов.

Поскольку коэффициент Φ характеризует степень отклонения от идеальности энергетического состояния данного компонента в равновесных условиях, то это отклонение тем больше, чем сильнее межчастичное взаимодействие этого компонента с другими:

$$\Phi_i = A_i + B_i \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}^0}{RT} \right), \quad (3)$$

где $\Delta G_{m,i}^0$ – энергия Гиббса плавления; A_i , B_i – эмпирические коэффициенты.

Выражения (1)–(3) позволяют вывести полуэмпирические зависимости в виде обобщенных уравнений Шредера–Ле Шателье для расчета линий ликвидуса и солидуса для любой реальной системы в области кристаллизации соответствующей фазы по следующим зависимостям:

$$\frac{x_1^L}{x_1^S} = \exp \left[\frac{1}{\Phi_1} \left(\frac{\Delta H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,1}} - \frac{1}{T} \right) + \int_T^{T_{m,1}} \left[\frac{1}{RT^2} \int_T^{T_{m,1}} \Delta C_{p,1} dT \right] dT \right) \right] = M_r, \quad (4)$$

$$\frac{x_2^L}{x_2^S} = \exp \left[\frac{1}{\Phi_2} \left(\frac{\Delta H_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,2}} - \frac{1}{T} \right) + \int_T^{T_{m,2}} \left[\frac{1}{RT^2} \int_T^{T_{m,2}} \Delta C_{p,2} dT \right] dT \right) \right] = N_r.$$

Решение системы уравнений (4) дает математические выражения для линий ликвидуса и солидуса для реальных систем:

$$x_{1,r}^L = M_r \frac{N_r - 1}{N_r - M_r}, \quad x_{1,r}^S = \frac{N_r - 1}{N_r - M_r}. \quad (5)$$

Подставив полученные зависимости (4) в уравнения (5), получаем математические выражения линий ликвидуса и солидуса для любых типов диаграмм состояния. Чтобы эти уравнения работали, прежде надо отыскать эмпирические выражения (2) для каждой кристаллизующейся фазы во всех частях диаграммы состояния изучаемой бинарной системы.

На основе уравнений (3)–(5) построена методика обработки экспериментальных данных. Таким образом, исходными экспериментальными данными для выяснения характера межчастичного взаимодействия компонентов в расплаве являются бинарные диаграммы состояния системы Fe–Ti–Si–Al. Обработка исходных данных происходит следующим образом: снимаются данные по температуре и составу из диаграммы состояния, находятся справочные данные по температуре и энтальпии плавления растворителя и растворенных веществ для уравнения Шредера–Ле Шателье. Далее с помощью разработанной программы обрабатываются исходные данные с нахождением выражений осмотических коэффициентов Бьеррума–Гуггенгейма для жидко- и твердофазных областей, строятся графики зависимости осмотического коэффициента кристаллизующихся фаз Φ_i от отношения активности компонентов в идеальной жидкой и твердой фазах, находится выражение для корреляционной зависимости. На основе уравнения Шредера–Ле Шателье для идеальной системы и обнаруженных закономерностей на линиях моновариантных фазовых равновесий получены математические выражения для линий ликвидуса и солидуса в виде полуэмпирической зависимости модифицированного уравнения Шредера–Ле Шателье.

При этом для участков систем, где обнаруживаются прямолинейные зависимости Φ_i , коэффи-

Таблица 1. Исходные данные для железа в системе Ti–Fe

Область кристаллизации титана в системе Fe–Ti								
T, К	x_{Fe}^L	x_{Fe}^S	x_{Ti}^L	x_{Ti}^S	Φ'_{Fe}	Φ''_{Fe}	Φ'_{Ti}	Φ''_{Ti}
1811	1.0000	1.0000	0.000	0.000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1773	0.9768	0.9900	0.023	0.010	1.64160	0.93874	-0.11976	0.02678
1748	0.96124	0.9820	0.039	0.018	1.73419	0.93735	-0.15312	0.03613
1723	0.94543	0.9737	0.055	0.026	1.78221	0.93575	-0.18438	0.04627
1698	0.92937	0.9645	0.071	0.036	1.84407	0.93409	-0.22128	0.05744
1673	0.91306	0.9550	0.087	0.045	1.88837	0.93241	-0.25874	0.06976
1648	0.8965	0.9444	0.104	0.056	1.95362	0.93073	-0.30434	0.08338
1623	0.8797	0.9328	0.120	0.067	2.03195	0.92914	-0.35790	0.09841
1598	0.86265	0.9206	0.137	0.079	2.10777	0.92754	-0.41660	0.11501
1573	0.8453	0.9076	0.155	0.092	2.18750	0.92559	-0.48286	0.13334
1563	0.838	0.9020	0.162	0.098	2.21656	0.92302	-0.51179	0.14133

коэффициенты корреляции характеризуются значениями не менее 0.96. На других участках этих же систем, где наблюдается выпуклый (обусловленный диссоциацией соединений) и вогнутый (вызванный ассоциацией компонентов в расплавах) характер кривых Φ_i , дисперсия предсказанных составов жидкой

и твердой фаз не превышает ± 0.008 абсолютных ат. долей. У большинства систем с перитектически распадающимися соединениями, а также в системах с участием кремния в расплавах имеет место ассоциированность между компонентами, что указывает на склонность их расплавов к аморфизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе с термодинамической точки зрения изучены диаграммы состояния Fe–Ti, Ti–Si и Ti–Al, моделирующие основной состав ферротитана [18, 19].

Обработаны экспериментальные данные равновесных составов жидкой и твердой фаз от температуры плавления железа до стабильной эвтектики. В табл. 1 приведены экспериментальные данные настоящей работы для системы Ti–Fe.

Для установления корреляционных зависимостей коэффициента Бьеррума–Гуггенгейма бинарных систем Ti–Fe, Ti–Si и Ti–Al и получения данных о характере межчастичного взаимодействия в расплавах с выводом аналитических выражений линии ликвидуса и солидуса построены графики зависимости для искомых систем Ti–Fe (рис. 1), Ti–Si (рис. 2) и Ti–Al (рис. 3). Для первых двух систем зависимости имеют линейный характер и выражаются уравнением вида

$$\Phi' = ax + b,$$

для системы Ti–Al зависимость Φ'' также имеет линейный характер, а для Φ' – квадратичный:

$$\Phi' = ax^2 + bx + c.$$

Коэффициенты уравнений для трех рассмотренных систем и значения коэффициента корреляции приведены в табл. 2.

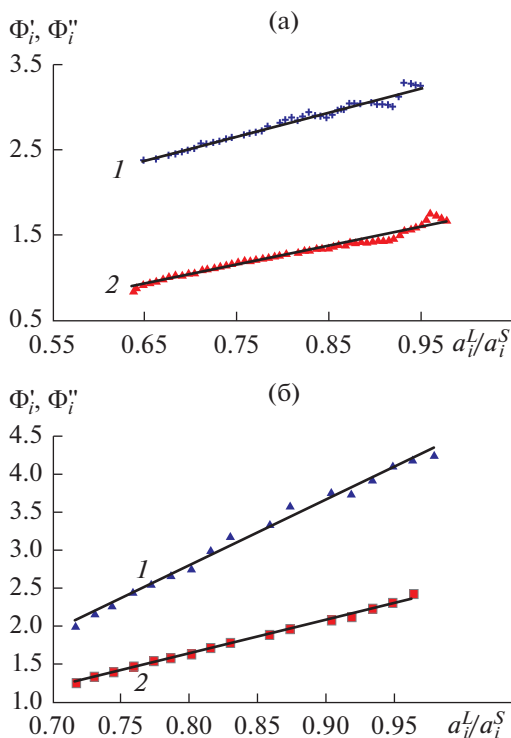


Рис. 1. Графики зависимостей Φ'_i (1) и Φ''_i (2) от отношения a_i^L/a_i^S для бинарной системы Fe–Ti: (а) – область кристаллизации Ti на участке Ti–TiFe₂, (б) – область кристаллизации TiFe₂ на участке TiFe₂–Fe.

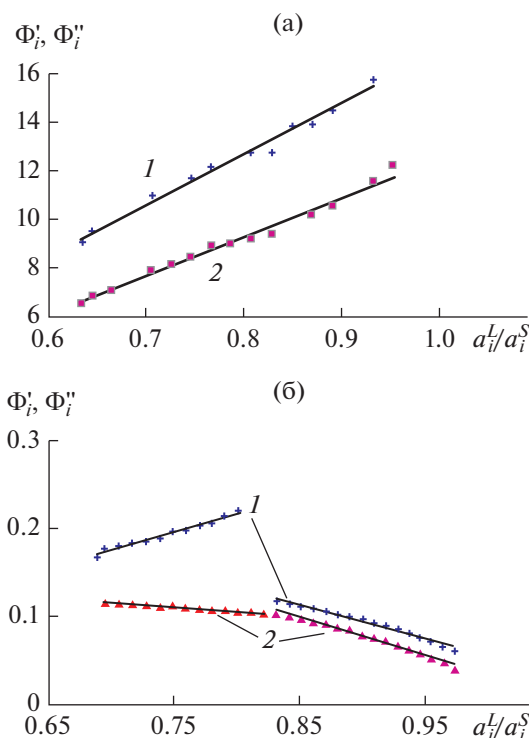


Рис. 2. Графики зависимостей Φ'_i (1) и Φ''_i (2) от отношения a_i^L/a_i^S для бинарной системы Ti–Si: (а) – область кристаллизации Ti на участке Ti–Ti₅Si₃, (б) – область кристаллизации Ti₅Si₃ на участке Ti₅Si₃–TiSi₂.

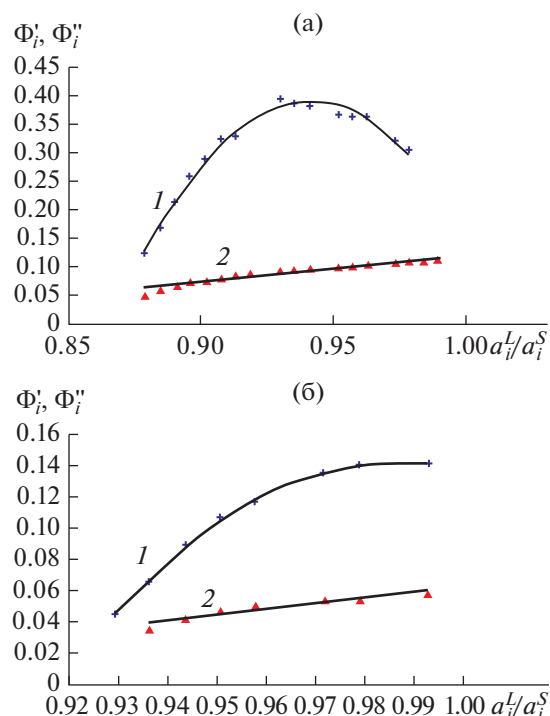


Рис. 3. Графики зависимостей Φ'_i (1) и Φ''_i (2) от отношения a_i^L/a_i^S для бинарной системы Ti–Al: (а) – область кристаллизации Ti на участке Ti–TiAl, (б) – область кристаллизации TiAl на участке TiAl–TiAl₃.

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующих Φ' , Φ'' уравнений

Система	a	b	c	Коэффициент корреляции
Ti–Fe				
Φ'_1	2.8141	0.5502		0.986
Φ'_2	8.6329	–4.1051		0.9955
Φ''_1	2.2076	–0.4745		0.985
Φ''_2	4.3817	–1.8615		0.9977
Ti–Si				
Φ'_1	21.126	–4.1408		0.9935
Φ'_2	0.4196	–0.1177		0.989
	–0.3923	0.448		0.991
Φ''_1	16.275	–3.6843		0.9926
Φ''_2	–0.0962	0.1833		0.984
	–0.4294	0.4645		0.99
Ti–Al				
Φ'_1	–66.883	125.97	–58.928	0.9952
Φ'_2	–29.288	57.813	–28.388	0.9989
Φ''_1	0.4921	–0.3694		0.9579
Φ''_2	0.3681	–0.3053		0.93

Подставив коэффициенты корреляционных зависимостей Φ' и Φ'' в (4), (5), легко получить уравнения поверхности кристаллизации конгруэнтного соединения $TiFe_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований областей кристаллизации Ti в системах Ti–Fe, Ti–Si и Ti–Al выяснилось, что прямолинейный характер изменения Φ' и Φ'' (осмотические коэффициенты) указывает на наличие в расплавах ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между частицами при изменении состава расплава вдоль линии ликвидуса от температуры плавления чистого компонента до эвтектики. Следовательно, при алюмосиликотермии ильменитового концентрата растворимость Si в общей системе мала, а при кристаллизации Al наблюдается незначительное образование ассоциатов с Ti. Поэтому Si в ферротитане стремится выделиться из металлической системы, что приводит к его окислению оксидами железа ильменита. Напротив, Al растворяется в образующемся сплаве в незначительных концентрациях. Таким образом, теоретически доказано, что использование кремне-алюминиевого восстановителя (ферросиликоалюминий) при производстве низкопроцентного ферротитана не имеет препятствий. В результате также доказана универсальность методики изучения фазовых равновесий металлических систем с позиции концепции Бьеррума–Гуггенгейма при математическом описании диаграмм состояний, а также ее эффективность для выяснения особенностей поведения растворителя и растворенных компонентов в равновесных фазах.

Работа выполнена в рамках договора, заключенного между Комитетом науки МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по гранту ИРН № AP08855453.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатохин И.М., Бигеев В.А., Шаймарданов К.Р., Манашев И.Р. СВ-синтез силикотитановых сплавов для легирования титаносодержащих сталей // Теория и технология металлургического производства. 2014. № 1(14). С. 41.
2. Металлы и сплавы. Спр. / Под ред. Солнцева Ю.П. СПб.: НПО “Профессионал”, 2007. 1092 с.
3. Xu L., Shi J., Cao W.Q., Wang M.Q., Hui W.J., Dong H. Yield Strength Enhancement of Martensitic Steel Through Titanium Addition // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. № 10. P. 3653.
4. Горбатов В.И., Полев В.Ф., Ильиных С.А. и др. Влияние небольших концентраций титана на теплопроводность сплавов системы Fe–Ti при высоких температурах // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 665.
5. Akinwamide S.O., Akinribide O.J., Olubambi P.A. Influence of Ferrotitanium and Silicon Carbide Addition on Structural Modification, Nanohardness and Corrosion Behaviour of Stir-cast Aluminium Matrix Composites // Silicon. 2021. V. 13. № 7. P. 2221.
6. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. М.–СПб.: Ин-термет Инжиниринг, 1999. 764 с.
7. Тюменцев Ю.Н. Производство низкопроцентного ферротитана электропечным способом // Металлургия ферросплавов. Сб. науч. тр. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. С. 72.
8. Гильварг С.И., Кузьмин Н.В., Мальцев Ю.Б. Шихта и способ алюминотермического получения ферротитана с ее использованием. Патент RU 2608936 С2. МПКС22С33/04 26.01.2017.
9. Нурғали Н.З., Алмагамбетов М.С., Абдулабеков Е.Э., Байсанов С.О. Способ получения богатого титанового шлака из отечественного сырья // Матер. IV Межд. конф. “Инновационные разработки в области добычи и производства цветных и благородных металлов”. Усть-Каменогорск: ВНИИцветмет, 2007. Т. I. С. 71.
10. Чекимбаев А.Ф., Алмагамбетов М.С., Нурғали Н.З., Байсанов С.О. Анализ технологичности выплавки ферросиликоалюминия в электропечах 1.2–5.0 МВА // Респуб. науч. журн. “Технология производства металлов и вторичных материалов”. 2007. № 1(12). С. 9.
11. Жумағалиев Е.У., Нурғали Н.З., Байсанов С.О. Разработка технологии выплавки высокопроцентного ферротитана // Матер. Межд. науч.-практ. конф. “Комплексная переработка минерального сырья”, посвященная 50-летию ХМИ им. Ж. Абишева. Караганда, 2008. С. 98.
12. Байсанов С., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я. Методы исследования линий гетерогенных фазовых равновесий на диаграмме состояния через осмотический коэффициент Бьеррума–Гуггенгейма. Караганда: Экожан, 2020. 73 с.
13. Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И. Математические модели линий фазовых равновесий на основе модифицированного уравнения Шредера–Ле Шателье // Матер. Межд. науч.-практ. конф. “XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии”. Екатеринбург, 2016. С. 524.
14. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 559 с.
15. Усанович М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Наука, 1970. 147 с.
16. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 с.
17. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Теплоемкость и электрофизические свойства ферритов состава $GdMeFe_2O_5$ (Me – Li, Na, K, Cs) // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 61.
18. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Спр. / Под ред. Петровой Л.А. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
19. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. В 2-х т. М.: Металлургия, 1962. 1488 с.

УДК 544.31.031:546.881.5

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ТРИХЛОРИДА СКАНДИЯ В ФОРМЕ МОЛЕКУЛ ScCl_3 И Sc_2Cl_6

© 2022 г. Е. Л. Осина¹, *, С. Б. Осин²¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: j-osina@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 12.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Выбраны значения молекулярных постоянных и рассчитаны термодинамические функции Sc_2Cl_6 в результате критического анализа экспериментальных и теоретических данных по структуре и частотам колебаний димерной формы молекул трихлорида скандия. На их основе выполнены расчеты состава пара трихлорида скандия в интервале температур 800–1240 К. Получены термодинамические характеристики Sc_2Cl_6 и уточнены для ScCl_3 .

DOI: 10.31857/S0040364422050222

ВВЕДЕНИЕ

Данная статья является продолжением работы по пополнению базы данных ИВТАНТЕРМО, развиваемой в Объединенном институте высоких температур РАН. Речь идет о получении термодинамических характеристик процессов парообразования тригалогенидов подгруппы скандия. Эти величины недавно получены и опубликованы для тригалогенидов иттрия [1–4]. В работе [5] рассчитаны значения энтальпий сублимации и образования для всех тригалогенидов скандия. Однако авторами не было учтено содержание в паре полимерных молекул и, прежде всего, димерных, хотя литературные данные свидетельствуют об их наличии. Авторы [5] учли их присутствие, увеличив погрешность рекомендованных величин энтальпий сублимации.

В связи с этим целью настоящей работы являются уточнение значений энтальпий сублимации и образования трихлорида скандия, определение термодинамических характеристик димера трихлорида скандия, а также расчет температурной зависимости отношения парциальных давлений димера и мономера P_d/P_m , так как следует ожидать его существенного повышения с ростом температуры. Необходимые для этого значения термодинамических функций $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ и ScCl_3 опубликованы недавно в [6] и [5], а Sc_2Cl_6 представлены раньше и рассчитаны по оцененным молекулярным постоянным на основе закономерностей их изменений в рядах аналогов (MX_3 , M_2X_6 , $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) [7]. В настоящее время в литературе появились расчетные данные по структурным параметрам, частотам

колебаний, которые дают возможность получить более надежные величины термодинамических функций Sc_2Cl_6 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Sc_2Cl_6

Строение димерной молекулы трихлорида скандия исследовалось методом газовой электронографии экспериментально и в теоретических расчетах, выполненных DFT-методом (GAUSSIAN 94, BPW91, с базисом 6-311G*) [8]. Установлено, что молекула Sc_2Cl_6 , так же как и Sc_2F_6 , имеет конфигурацию с плоским четырехчленным циклом симметрии D_{2h} . Произведение моментов инерции молекулы Sc_2Cl_6 рассчитано с учетом следующих геометрических параметров: $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}}) = 2.275 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}}) = 2.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\angle \text{Cl}_{\text{кон}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}} = 114.9^\circ \pm 3^\circ$, $\angle \text{Cl}_{\text{мос}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}} = 86.0^\circ \pm 2^\circ$. Большие погрешности приведенных молекулярных постоянных объясняются тем, что, согласно данным авторов, количество димера в молекулярном пучке невелико и составляет не более 10%. В связи с этим авторы не смогли уточнить все четыре геометрических параметра, описывающих структуру молекулы. Величина валентного угла $\angle \text{Cl}_{\text{кон}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}}$, а также разница межъядерных расстояний мономера и концевых расстояний в димере $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}) - r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}})$ были фиксированы на значениях, полученных в DFT-расчете с базисом LANL2DZ. Значения $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}}) = 2.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и $\angle \text{Cl}_{\text{мос}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}} = 86.0^\circ \pm 2^\circ$ хорошо согласуются с соответствующими расчетными величинами: 2.475 Å и 86.6. Погрешность

Таблица 1. Молекулярные постоянные Sc_2Cl_6 ($\sigma = 4, p_x = 1$) (ν в см^{-1})

$I_A I_B I_C \times 10^{117}, \text{г}^3 \text{см}^6$	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7
127.9×10^5	474	465	438	412	319	287	273

Примечание. σ – число симметрии, p_x – статистический вес основного состояния; $\nu_8 = 237, \nu_9 = 151, \nu_{10} = 109, \nu_{11} = 94, \nu_{12} = 81, \nu_{13} = 73, \nu_{14} = 71, \nu_{15} = 58, \nu_{16} = 56, \nu_{17} = 36, \nu_{18} = 12$.

Таблица 2. Коэффициенты полиномов, аппроксимирующих значения $\Phi^\circ(T)$ для молекулы Sc_2Cl_6

Интервал температур, К	ϕ_1	ϕ_2	$\phi_3 \times 10^{-4}$	$\phi_4 \times 10^{-1}$	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7
298.15–1500	972.8538	179.7717	–66.3809	20.16793	31.44259	–80.30695	110.2013
1500–3000	959.206	170.7162	228.4819	7.820438	51.84626	–53.36844	28.12183

произведения моментов инерции оценена в $5 \times 10^{-112} \text{г}^3 \text{см}^6$.

Колебательный спектр молекулы Sc_2Cl_6 экспериментально не исследовался. Величины частот колебаний, приведенные в табл. 1, приняты по результатам теоретического расчета [8].

Энергии возбужденных электронных состояний Sc_2Cl_6 не учитывались при расчете термодинамических функций в рассматриваемом интервале температур 298.15–3000 К.

Термодинамические функции $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ рассчитаны в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор”. Погрешности в рассчитанных значениях термодинамических функций определяются в основном неточностью принятых величин молекулярных постоянных. Суммарная погрешность составляет 9, 18 и 24 Дж К^{-1} моль $^{-1}$ для приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ при $T = 298.15, 1000, 3000$ соответственно.

Ранее термодинамические функции $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ были рассчитаны авторами [7]. Значения функций приведены в [7] до 1000 К. Все молекулярные постоянные были оценены. Различия в значениях $\Phi^\circ(T)$, рассчитанных в настоящей работе и приведенных в [7], велики и растут от 44 до 56 Дж К^{-1} моль $^{-1}$ в интервале температур 298.15–1000 К. Они обусловлены в основном различием в принятых значениях частот колебаний (43–54 Дж К^{-1} моль $^{-1}$).

Результаты расчетов термодинамических функций представлены полиномами

$$\Phi^\circ(T) = \phi_1 + \phi_2 \ln X + \phi_3 X^{-2} + \phi_4 X^{-1} + \phi_5 X + \phi_6 X^2 + \phi_7 X^3,$$

где $X = T \times 10^{-4}$.

Для увеличения точности аппроксимации значений термодинамических функций температурный интервал 298.15–3000 К разбивался на два подынтервала: 298.15–1500 и 1500–3000 К. При этом отклонение рассчитанных и аппроксимированных значений приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ в каждом интервале не превышало 0.001 Дж моль $^{-1}$ К^{-1} .

Коэффициенты полиномов даны в табл. 2. В табл. 3 приведены значения термодинамических функций молекулы Sc_2Cl_6 при нескольких температурах.

СОСТАВ ПАРА ScCl_3

Для определения состава пара над ScCl_3 в широком интервале температур необходимы данные о полном давлении, отношении парциальных давлений P_d/P_m при некоторой температуре, а также значения термодинамических функций $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$, $\text{ScCl}_3(\text{г})$ и $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$. Величины термодинамических функций взяты из [6], [5] и данной работы соответственно. Значения полных давлений приведены в [9–13]. В работе [9] авторы представили температурные зависимости парциальных давлений мономерных и димерных форм насыщенного

Таблица 3. Термодинамические функции $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ (Дж К^{-1} моль $^{-1}$)

$T, \text{К}$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
298.15	166.815	402.407	530.235	38.112
1000	181.244	580.870	743.670	162.800
1240	181.823	616.292	782.724	206.376
2000	182.494	697.390	869.827	344.875
3000	182.728	768.039	943.876	527.510

пара трихлоридов лантанидов, скандия и иттрия. Подробности получения этих зависимостей и температурные интервалы исследования в [9] отсутствуют. В связи с этим данные работы [9] в дальнейшем не принимаются во внимание. Следует отметить, что в случае ScCl_3 авторы делали вывод, что димерные молекулы являются основным компонентом насыщенного пара трихлорида скандия.

Авторы [10] измерили давление насыщенного пара тремя тензиметрическими методами: эффузионным, точки кипения и статическим с кварцевым нуль-манометром в интервале температур 873–1233 К. В работе получено уравнение температурной зависимости для общего давления, а также уравнения, описывающие процессы сублимации ScCl_3 в виде мономерных и димерных молекул. Обработка данных [10] для общего давления, выполненная в [5], показала существенное расхождение значений энтальпии сублимации, полученных по II и III законам термодинамики ($\Delta = 40$ кДж моль⁻¹), что свидетельствует о ненадежности результатов [10]. В связи с этим они не приняты во внимание в расчетах [5] и в данной работе. В [11] эффузионным методом измерено давление насыщенного пара трихлорида скандия только при трех температурах – 888, 916, 929 К, и далее пересчитано на весь температурный диапазон исследования методом Инграма. Сделан вывод, что в интервале 726–930 К состав паровой фазы соответствует димерной форме Sc_2Cl_6 , для которой приведено уравнение температурной зависимости давления пара. Погрешности коэффициентов уравнения в работе не приведены. Эта информация не согласуется с приведенной в [10]. Более надежные измерения общего давления насыщенного пара трихлорида скандия выполнили авторы [12, 13] статическим методом с кварцевым нуль-манометром, что позволило повысить температуру исследования до 1218 К [12] и 1227 К [13] и тем самым повысить точность полученных значений давления. Во всех приведенных работах по измерению давления пара результаты представлены в виде уравнений. В работах [12, 13] в отличие от [11] приведены погрешности коэффициентов уравнений, причем меньшие величины получены в [13], данные которой предполагаются наиболее надежными. В [13] авторы обрабатывали методом наименьших квадратов 88 точек. Следует отметить, что в работах [12–15] обнаружены также тримерные молекулы. В связи с их малым количеством и незначительным вкладом в общее давление пара в настоящей работе они не обсуждаются. Данные по полному давлению пара [11–13] ранее использовались в [5] для расчета энтальпии сублимации трихлорида скандия. Однако наличие в паре димерных молекул авторами [5] не учтено.

В данной работе поставлена задача уточнения энтальпии сублимации трихлорида скан-

дия с учетом присутствия димерных молекул в паре над ScCl_3 . Кроме того, представляет интерес получение термодинамических характеристик димерных молекул по имеющимся в литературе экспериментальным данным по общему давлению пара. Для решения этих задач необходима информация об отношении давлений мономера и димера при определенных температурах. Требующиеся данные получены по интенсивностям ионных токов масс-спектров в работах [8, 11, 14] и с помощью электронографического исследования [8], в котором состав пара над ScCl_3 являлся варьируемым параметром.

В масс-спектральном исследовании [14], выполненном при температуре 772 К, для отношения парциальных давлений P_d/P_m получено значение 0.147 в предположении отношения сечений ионизации, равного единице. В работах [8, 11] состав пара измерен при близких и более высоких температурах (900 и 870 К соответственно), что повышает надежность полученных авторами значений P_d/P_m . В [8, 11] величины P_d/P_m равны 0.087 и 0.128 соответственно. Принятые авторами отношения сечений ионизации составляли 2 [8] и 1.5 [11]. Для единообразия, а также в связи с тем, что общепринятой величиной отношения сечений ионизации является значение 1.5 [16], данные по составу пара из [8, 11, 14] пересчитаны на это значение. В результате пересчета получены значения P_d/P_m , равные 0.116 [8], 0.128 [11] и 0.098 [14].

Перечисленные величины, а также данные по общему давлению [11, 13] использованы для расчета уточненной энтальпии сублимации $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ с учетом наличия в паре димерных молекул, а также энтальпии сублимации $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ в форме димера Sc_2Cl_6 . Результаты расчетов приведены в табл. 4 и 5.

Как отмечалось, наиболее надежными данными по общему давлению пара приняты результаты, полученные в [13]. Однако дополнительно обработаны и данные [11], чтобы посмотреть, как при этом изменится величина энтальпии сублимации ScCl_3 .

Методика расчета величин, приведенных в табл. 4, 5, подробно описана ранее (например, в [2]). Из данных табл. 4 и 5 следует, что значения $\Delta_s H^\circ(0)$ для ScCl_3 в виде мономера и димера мало меняются с изменением данных по общему давлению [11, 13] и отношению давлений P_d/P_m [8, 11, 14]. Наибольшее расхождение наблюдается для $\Delta_s H^\circ(\text{ScCl}_3, 0)$ в работе [14], что, вероятно, связано с более низкой температурой измерения интенсивностей ионных токов и как следствие с меньшей точностью измерений. Следует также отметить достаточно существенное уточнение величины энтальпии сублимации $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ при учете наличия димерных молекул.

Таблица 4. Значения энтальпии сублимации ScCl₃ (Дж К⁻¹ моль⁻¹)

Общее давление P*	P _д /P _м	Δ _с H°(0), данная работа	Δ _с H°(0) [5]	Δ**
lg P = -(13470/T) + 13.61, [13]	0.116 [8]	256	250 ± 2	6
	0.128 [11]	257		7
	0.098 [14]	261		11
lg P = -(13520/T) + 13.89, [11]	0.116 [8]	253	251 ± 3	2
	0.128 [11]	253		2
	0.098 [14]	254		3

* Размерности давления в уравнениях – мм рт. ст.

** Разность значений Δ_сH°(0) из данной работы и из [5].

С учетом приведенного выше анализа литературных данных по общему давлению пара и отношению парциальных давлений в настоящей работе в качестве значений энтальпии сублимации ScCl₃(кр.) в форме мономера и димера приняты средние величины, полученные по данным работ [8, 11, 13] (кДж моль⁻¹):

$$\begin{aligned} \text{ScCl}_3(\text{кр.}) &= \text{ScCl}_3(\text{г}), \\ \Delta_s H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 0 \text{ К}) &= 257 \pm 5, \\ \Delta_s H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) &= 257 \pm 5; \\ 2\text{ScCl}_3(\text{кр.}) &= \text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г}), \\ \Delta_s H^\circ(2\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 0) &= 329 \pm 10, \\ \Delta_s H^\circ(2\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 298.15) &= 330 \pm 10. \end{aligned}$$

Погрешности принятых энтальпий сублимации приведены с учетом как воспроизводимости измерений общего давления пара, погрешности отношения P_д/P_м, так и неточности использованных в вычислениях термодинамических функций ScCl₃(кр.), ScCl₃(г) и Sc₂Cl₆(г).

Комбинация принятых значений Δ_сH°(0) с энтальпией образования ScCl₃(кр.) Δ_гH°(ScCl₃, кр., 298.15) = -944.8 ± 0.8 кДж моль⁻¹ [6] дает следующие значения энтальпий образования молекул ScCl₃ и Sc₂Cl₆ (кДж моль⁻¹):

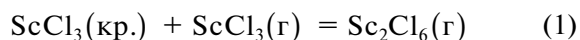
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{г}, 298.15) &= -688 \pm 6, \\ \Delta_f H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{г}, 0) &= -687 \pm 6; \\ \Delta_f H^\circ(\text{Sc}_2\text{Cl}_6, \text{г}, 298.15) &= -1559 \pm 12, \\ \Delta_f H^\circ(\text{Sc}_2\text{Cl}_6, \text{г}, 0) &= -1559 \pm 12. \end{aligned}$$

С использованием принятых величин энтальпий образования мономера и димера трихлорида скандия получено значение энергии диссоциации Sc₂Cl₆ D₀(Sc₂Cl₆ = 2ScCl₃) = 185 кДж моль⁻¹.

Приведенные значения энтальпий сублимации и образования ScCl₃, Sc₂Cl₆ рекомендованы в настоящей работе, как наиболее надежные термодинамические характеристики мономера и димера трихлорида скандия.

Ab initio-расчет энтальпий образования ScCl₃ и Sc₂Cl₆ недавно опубликован в [17]. Расчет проведен методом DLPNO-CCSD(T) с учетом поправок на скалярные и спин-орбитальные релятивистские эффекты, поправки на нулевые колебания, а также ошибки, возникающей в результате использования приближения DLPNO-CCSD(T) по сравнению с CCSD(T). Полученные авторами энтальпии образования мономера и димера находятся в хорошем согласии с результатами, приведенными в данной работе. Расхождение для мономера составляет 5, а димера – 11 кДж моль⁻¹. Погрешности рассчитанных величин в [17] оценены в 3 и 6 кДж моль⁻¹ соответственно.

Отношения парциальных давлений ScCl₃ и Sc₂Cl₆ P_д/P_м по наиболее надежным данным работ [8, 11] составляют 0.116 и 0.128 при температурах 900 и 870 К соответственно. Эти величины являются константой равновесия реакции



и дают возможность рассчитать по методу третьего закона термодинамики [16] энтальпию данной реакции ΔH_г^o(0), равную разности энтальпий сублимации трихлорида скандия в форме димерных и мономерных молекул. Значения энтальпии реакции (1) получены равными 73 и 71 ± 15 кДж моль⁻¹

Таблица 5. Значения энтальпии сублимации ScCl₃ в форме Sc₂Cl₆ (Дж К⁻¹ моль⁻¹)

Общее давление	P _д /P _м	Δ _с H°(0), данная работа
[13]	[8]	329
	[11]	328
	[14]	326
[11]	[8]	326
	[11]	324
	[14]	326

для [8, 11] соответственно. Погрешность этих величин обусловлена погрешностью принятого отношения P_d/P_m и погрешностью термодинамических функций участников реакции (1). Найденные величины $\Delta H_r^\circ(0)$ дают возможность рассчитать температурную зависимость отношения P_d/P_m в любой температурной точке. В случае данных [8] значения P_d/P_m возрастают от 0.04 до 1.52, для данных [11] изменяются от 0.05 до 1.89 в температурном интервале 800–1240 К (температура плавления $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$). Полученные результаты достаточно хорошо согласуются и свидетельствуют о существенном увеличении количества димерных молекул в насыщенном паре над ScCl_3 . В температурном интервале 800–1100 К мономера в паре больше, а начиная с 1200 К содержание димера становится больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ литературных данных для молекул димера трихлорида скандия. Выбраны значения молекулярных постоянных, и выполнен расчет термодинамических функций Sc_2Cl_6 . Рассчитан состав пара над ScCl_3 . Установлено, что отношение давлений P_d/P_m существенно возрастает в интервале температур 800–1240 К. Получены значения энтальпий сублимации и образования ScCl_3 и Sc_2Cl_6 при учете наличия димерных молекул в паре над ScCl_3 . Энтальпии образования сопоставлены с результатами теоретических расчетов [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горохов Л.Н., Осина Е.Л., Ковтун Д.М. Термодинамика испарения трифторида иттрия в форме молекул YF_3 и Y_2F_6 // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 11. С. 1676.
2. Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Осин С.Б. Термодинамика испарения трихлорида иттрия в форме молекул YCl_3 и Y_2Cl_6 // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 5. С. 650.
3. Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Ковтун Д.М. Термодинамика испарения трибромидов иттрия в форме молекул YBr_3 и Y_2Br_6 // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 76.
4. Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Осин С.Б. Термодинамика испарения трииодида иттрия в форме молекул YI_3 и Y_2I_6 // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 764.
5. Осина Е.Л., Гусаров А.В. Термодинамические функции и энтальпии образования молекул тригалогенидов скандия // ТВТ. 2015. Т. 53. № 6. С. 858.
6. Аристова Н.М., Белов Г.В. Термодинамические свойства тригалогенидов скандия. II. Термодинамические характеристики трихлорида и трибромидов скандия в конденсированном состоянии // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 7. С. 1053.
7. Гурвич Л.В., Ежов Ю.С., Осина Е.Л., Шенявская Е.А. Строение молекул и термодинамические свойства галогенидов скандия // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 3. С. 401.
8. Haaland A., Martinsen K.-G., Shorokhov D.J., Girichev G.V., Sokolov V.I. Molecular Structure of Monomeric Scandium Trichloride by Gas Electron Diffraction and Density Functional Theory Calculations on ScCl_3 and Sc_2Cl_6 // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. № 17. P. 2787.
9. Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Термодинамика процессов парообразования трихлоридов редкоземельных элементов, иттрия и скандия. Минск, 1970. Деп. № 2343-70.
10. Патрикеев Ю.Б., Морозова В.А., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Давление насыщенного пара трихлорида скандия // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 1. С. 266.
11. Ратьковский И.А., Новикова Л.Н., Прибыткова Т.А. Масс-спектрометрическое исследование ScCl_3 . М., 1974. 11 с. Деп. в ВИНТИ. 17.06.74. № 1624-74.
12. Поляченко Л.Д., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г. Тензиметрическое исследование термодинамических свойств парообразных галогенидов, взаимодействующих с кварцевым стеклом // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 2. С. 387.
13. Поляченко Л.Д., Дудчик Г.П., Назаров К., Поляченко О.Г. Тензиметрическое исследование трихлорида скандия // Изв. АН БССР. Сер. Хим. наук. 1977. № 3. С. 113.
14. Schafer H., Binnewies M. Die Stabilität gasförmiger Dimerer Chloridmolekeln // Z. Anorg. allg. Chem. 1974. Bd. 410. S. 251.
15. Wagner K., Schafer H. Die Gasmolekeln Sc_2Cl_6 und Sc_3Cl_9 , und Ihre Stabilität // Z. Anorg. allg. Chem. 1977. Bd. 430. S. 43.
16. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. М.: Наука, 1978.
17. Minenkova I., Osina E.L., Cavallo L., Minenkov Y. Gas-phase Thermochemistry of MX_3 and M_2X_6 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) from a Composite Reaction-based Approach: Homolytic versus Heterolytic Cleavage // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 23. P. 17084.

УДК 536.3

ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ РЯДА ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Д. В. Косенков^{1, *}, В. В. Сагадеев¹, Н. Ф. Кашапов^{2, 3}¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия²Казанский федеральный университет, Казань, Россия³Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Уточнена зависимость полусферической интегральной излучательной способности ϵ жидких металлов. Впервые данные расчета сопоставлены с последними экспериментальными результатами по ϵ для ряда металлов подгрупп меди и никеля Периодической системы Менделеева.

DOI: 10.31857/S0040364422060114

ВВЕДЕНИЕ

Базы данных по излучательной способности веществ в широком диапазоне температур и фазовых состояний необходимы для расчета теплообмена излучением в теплонагруженных аппаратах и установках. Например, в ядерных энергетических установках широкое применение нашли жидко-металлические теплоносители (литий, натрий, сплав свинца с висмутом и т.д.) в качестве теплоносителя первого контура активной зоны реакторов различных поколений [1–3]. В расчете сложного теплообмена таких установок необходимы данные о теплофизических характеристиках жидких металлов и сплавов. Одной из определяющих характеристик жидких металлов является коэффициент теплообмена излучением. Как показал анализ литературы [4, 5], надежные экспериментальные данные по интегральной полусферической излучательной способности приведены для ограниченного числа чистых металлов в узком температурном интервале.

Экспериментальное определение излучательной способности веществ связано с большими техническими и экономическими сложностями. Поэтому актуальной научной задачей является формирование теоретической базы, позволяющей разрабатывать методы обобщения экспериментальных данных по процессам теплового переноса излучением.

Излучательная способность жидких металлов и сплавов в настоящее время не имеет надежной теоретической базы. В ряде случаев для разработки методов расчета в жидкой фазе предлагается использовать модели, применяемые для твердых тел [4, 6]. Этим моделям свойственна неопределенность, которая сохраняется и усугубляется в жидкой фазе металла.

Обобщенные зависимости, построенные на основе принципа теплового подобия, могут позволить решить эту проблему и могут использоваться для разработки мощных энергетических установок.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В статье предложена уточненная зависимость расчета по экспериментальным данным авторов интегральных плотностей потока теплового излучения q ряда чистых жидких металлов. Рассматриваемая зависимость основана на методе подобия процессов молекулярного переноса, вывод которой не накладывает ограничений на вид фазы вещества [7]:

$$U = \varphi(S/R), \quad U = q/q_1. \quad (1)$$

Здесь S/R – безразмерная энтропия, приходящаяся на одну частицу вещества; U – относительный поток теплового излучения; q – полусферическая интегральная плотность теплового потока, рассчитанная по закону Стефана–Больцмана; q_1 – масштабный поток.

Под масштабным потоком q_1 понимается поток тепла через единицу слоя вещества при изменении энтропии металла на фазовой границе, т.е. энтропии плавления.

Функция φ в выражении (1) не является универсальной и изменяется при переходе от металла к металлу с разной электронной подсистемой.

Тепловое излучение расплава формируется в приповерхностном слое и обычно относится к 1 м^2 . При изменении температуры расплава изменяется число частиц металла, участвующих в формировании потока теплового излучения. Если q умно-

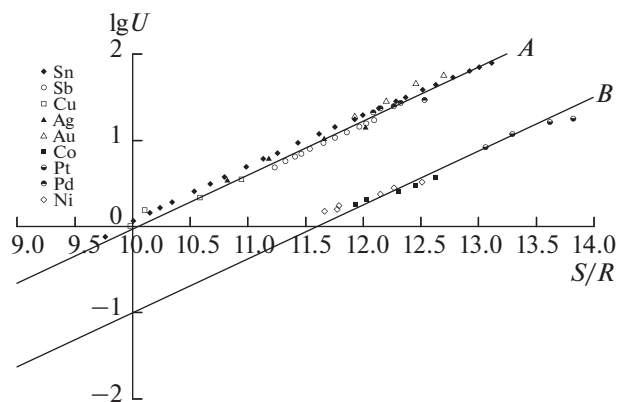


Рис. 1. Зависимости относительного потока теплового излучения от энтропии ряда жидких металлов: сплошные линии – по выражению (2).

жить на отношение $(\rho_{\text{пл.}}/\rho)^{2/3}$, то полученный тепловой комплекс q^* будет отнесен к постоянному числу излучающих частиц металла, где $\rho_{\text{пл.}}$, ρ – плотность металла при температуре плавления и текущей температуре эксперимента соответственно. Таким образом, функциональная зависимость (1) приобретает вид

$$U = q^*/q_1^* \quad (2)$$

Функция (2) справедлива для каждого класса веществ [7, 8]. Если с повышением температуры в жидком металле происходят структурные преобразования, то масштабный поток q_1^* , определяемый числом излучаемых частиц металла, также должен изменяться с температурой.

Полученные масштабные потоки q_1^* жидких металлов являются постоянными множителями для расчета интегральной полусферической излучательной способности ϵ металлов.

Интегральная полусферическая излучательная способность ϵ для расчета q ряда жидких металлов находилась по известной методике [9]:

$$q = 5.67\epsilon \left(\frac{T}{100} \right)^4, \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{\epsilon_n}{0.755 + 0.533\epsilon_n}, \quad (4)$$

где ϵ_n – нормальная интегральная излучательная способность металла.

Излучательная способность ϵ_n рассматриваемого ряда металлов в жидкой фазе (табл. 1) определена авторами экспериментально в [10–12]. Также использованы предыдущие результаты измерений ϵ_n ряда металлов из [13]. Метод измерения – радиационный. Погрешность эксперимента составила 3–8% в зависимости от температуры экс-

перимента. Температуры плавления и кипения металлов взяты из справочной литературы [14].

Значения энтропий жидких металлов представлены в [15–21], а значения плотностей металлов в точке плавления и при последующем увеличении температуры в [22–33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построение зависимости (2) для экспериментальных данных [10–12] по интегральным полусферическим потокам теплового излучения жидких металлов показаны на рис. 1. Начало отсчета по оси S/R принимается равным 10 и выбрано для удобства интерпретации графических зависимостей, так как начало отсчета по оси S/R может быть выбрано произвольно. Часть данных смещена по вертикальной оси вниз на единицу (линия B). Линия A изображена без смещения. Отношение S/R исследуемых металлов входило в интервал от 9 до 14.

В рассмотренном интервале $9 < S/R \leq 14$ для выбранного ряда металлов зависимость $U = q^*/q_1^*$ линейная. Если отношение S/R – вне этого диапазона, то линейная зависимость, как, например, у титана, циркония, щелочных металлов, полуметаллов, выпадает из общего поведения и поэтому не приводится.

Полученная графическая зависимость соответствует уравнению, полученному авторами:

$$\lg U = 0.627(S/R) - 6.297 \quad \text{при } 9 < S/R \leq 14. \quad (5)$$

Отклонения большинства данных от усредняющей линии (рис. 1) не превышает $\pm 6\%$, в отличие от данных [13], где отклонение составило порядка 8%. Объясняется это использованием авторами статьи последних более надежных данных по энтропии исследованных металлов.

Для ряда элементов точки при температурах, близких к температуре плавления, оказываются заниженными. Объяснить эти отклонения можно нестабильностью структуры жидких металлов.

Энтропия жидких металлов, применяемая в обработке, в основном рассчитывается по экспериментально полученным значениям теплоемкости. Погрешность экспериментально измеренных теплоемкостей металлов приводит к различным величинам применяемых энтропий и, как следствие, к отклонениям относительных потоков U от усредняющей линии. Из этого следует, что для расчета теплового излучения жидких металлов необходимы надежные экспериментальные данные по теплоемкости.

Строения многих жидких металлов вблизи температуры плавления схожи со строением их кристаллов в твердой фазе – состояние электронного газа. В процессе плавления металла с увеличением температуры постоянно растет число свобод-

Таблица 1. Экспериментальные значения нормальной интегральной излучательной способности ϵ_n металлов (жидкая фаза)

Металл	$T_{\text{экср}}, \text{K}$	ϵ_n	Металл	$T_{\text{экср}}, \text{K}$	ϵ_n
Медь [11] $T_{\text{пл}} = 1356.5 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 2840.0 \text{ K}$	1360	0.129	Индий [13] $T_{\text{пл}} = 429.7 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 2345.0 \text{ K}$	650	0.119
	1483	0.140		710	0.135
	1589	0.151		807	0.150
	1750	0.168		913	0.160
Серебро [11] $T_{\text{пл}} = 1235.1 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 2485.0 \text{ K}$	1240	0.105	Магний [13] $T_{\text{пл}} = 923.0 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 1363.0 \text{ K}$	935	0.089
	1390	0.118		1008	0.093
	1550	0.131		1117	0.115
	1650	0.138		1201	0.131
Золото [11] $T_{\text{пл}} = 1337.3 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 3129.1 \text{ K}$	1365	0.122	Кальций [13] $T_{\text{пл}} = 1112.0 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 1757.0 \text{ K}$	1304	0.143
	1480	0.129		1130	0.137
	1622	0.145		1200	0.152
Олово [10] $T_{\text{пл}} = 503.9 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 2893.0 \text{ K}$	1700	0.154	Платина [12] $T_{\text{пл}} = 2041.4 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 4098.0 \text{ K}$	1310	0.163
	506	0.098		1402	0.170
	548	0.109		2065	0.212
	592	0.115		2200	0.230
	650	0.123		2350	0.245
	705	0.131	2400	0.253	
	780	0.141	Палладий [12] $T_{\text{пл}} = 1828.5 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 3236.1 \text{ K}$	1839	0.227
	852	0.155		1878	0.232
	934	0.162		1898	0.236
	1004	0.171		1936	0.239
1081	0.182	1970		0.241	
1150	0.192	Никель [12] $T_{\text{пл}} = 1726.0 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 3005.0 \text{ K}$	1766	0.240	
1277	0.211		1789	0.243	
1305	0.216		1825	0.246	
1341	0.220		1935	0.265	
950	0.070		2007	0.274	
Алюминий [13] $T_{\text{пл}} = 933.5 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 2792.0 \text{ K}$	1023	0.076	2067	0.285	
	1055	0.082	Цинк [13] $T_{\text{пл}} = 692.6 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 1179.2 \text{ K}$	693	0.107
	1103	0.088		720	0.112
	1158	0.091		805	0.129
	1200	0.095		910	0.155
	1252	0.100		1002	0.162
Кобальт [12] $T_{\text{пл}} = 1768.0 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 3143.0 \text{ K}$	1780	0.253	Свинец [10] $T_{\text{пл}} = 600.6 \text{ K}$ $T_{\text{кип}} = 2022.0 \text{ K}$	616	0.149
	1789	0.256		649	0.162
	1824	0.259		674	0.172
	1842	0.264		717	0.181
	1878	0.271		761	0.19
	1900	0.275		774	0.197
	1935	0.279		789	0.198
	1967	0.285			
	2007	0.288			
	2030	0.294			
2049	0.296				

Таблица 2. Алгоритм расчета масштабного потока для жидкого золота

T, K	ε_n	ε	$q, \text{Вт/м}^2$	$\rho_{\text{пл}}, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$q^* = q \left(\frac{\rho_{\text{пл}}}{\rho} \right)^{2/3}, \text{Вт/м}^2$	$S, \frac{\text{Дж}}{\text{К моль}}$	S/R	$q_1^*, \text{Вт/м}^2$
эксперимент		по (4)	по (3)	[22]		—	[17]	—	—
1365	0.122	0.146	28842.45	17298	17211	28939.57	99.2	11.9	1543
1480	0.129	0.157	42873.32		17056	43277.90	101.4	12.2	
1622	0.145	0.174	68372.65		16850	69579.24	103.6	12.4	
1700	0.154	0.180	85281.58		16703	87295.02	105.6	12.7	

Таблица 3. Масштабные потоки ряда жидких металлов

Металл	Cu	Ag	Au	Sn	Co	Pb	Pt	Pd	Ni
$q_1^*, \text{Вт/м}^2$	32257	5128	1543	616	9442	322	3321	8511	15135

ных электронов и происходит увеличение координационного числа [7, 34, 35].

В табл. 2 приведен алгоритм расчета масштабного потока для жидкого золота.

Как отмечено выше, для термодинамически подобных веществ зависимости $q^* = f(S/R)$, согласно теории подобия [7], различаются постоянным множителем. Для золота при выбранном произвольно начале отсчета по оси $S/R = 10$ такой множитель имеет значение 1543. Стоит отметить, что при изменении начала отсчета множитель для каждого металла будет изменяться.

Масштабные потоки q_1^* рассмотренных выше жидких металлов в диапазоне значений $9 < S/R \leq 14$ представлены в табл. 3.

Усредняющее уравнение (5) дает возможность спрогнозировать поведение полусферической интегральной излучательной способности ε жидких металлов до температур их кипения. В явном виде зависимость $\varepsilon = f(T)$ записывается так

$$\varepsilon = \frac{q_1^* \times 10^{(0.627(S/R) - 6.297)}}{5.67 \left(\frac{T}{100} \right)^4}. \quad (6)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные значения интегральной полусферической излучательной способности ε из [10–12] и рассчитанные по (6). Получено хорошее согласование экспериментальных и рассчитанных значений полусферической интегральной излучательной способности ε жидких металлов в пределах погрешности измерений [10–13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена расчетная зависимость (6), позволяющая определять интегральную полусферическую излучательную способность ряда жидких металлов при температурах, для которых экспериментальные данные отсутствуют.

Результаты по заявленной методике расчета применимы в рассматриваемом диапазоне S/R от 9 до 14.

Предложенная методика позволила впервые произвести расчет с сопоставлением с последними экспериментальными результатами по ε для ряда металлов подгрупп меди и никеля Периодической системы Менделеева. Показано, что отклонения рассчитанных значений ε от экспериментальных данных не превышает 6%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30062).

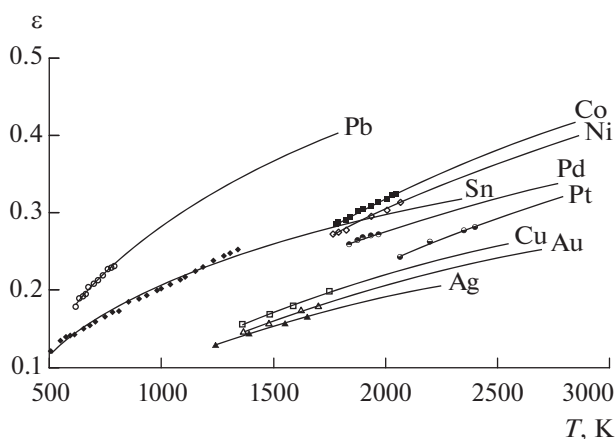


Рис. 2. Зависимости интегральной полусферической излучательной способности ε ряда металлов от температуры: сплошные линии — расчет по (6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Subbotin V., Arnoldov M., Kozlov F.A., Shimkevich A.* Liquid-metal Coolant for Nuclear Power // Atomic Energy. 2002. V. 92. P. 31.
2. *Dragunov A., Saltanov E., Pioro I., Harvel G., Ikeda B.* Study on Primary and Secondary Heat-transport Systems for Sodium-cooled Fast Reactor // Proc. 21st Int. Conf. Nuclear Engineering. V. 6. Beyond Design Basis Events, Student Paper Competition. Chengdu, China. July 29–August 2, 2013.
3. *Zrodnikov A.V., Toshinsky G., Komlev O., Dragunov Yu.G., Stepanov V., Klimov N., Generalov V., Kopytov I., Krushelnitsky V.* Innovative Nuclear Technology Based on Modular Multi-purpose Lead–Bismuth Cooled Fast Reactors // Progress in Nuclear Energy. 2008. V. 50. P. 170.
4. Излучательные свойства твердых материалов: Спр. / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия, 1974. 472 с.
5. *Touloukian Y.S., DeWitt D.P.* Thermal Radiative Properties: Metallic Elements and Alloys. V. 7. Thermophysical Properties of Matter / Eds. Y.S. Touloukian, C.Y. Ho. N.Y.: IFI/Plenum, 1970.
6. *Вукалович М.П., Новиков И.М.* Термодинамика. М.: Машиностроение, 1972.
7. *Глазов В.М., Айвазов А.А.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980. 172 с.
8. *Панфилович К.Б.* Тепловое излучение твердых оксидов, карбидов и нитридов // ТВТ. 1995. Т. 33. № 1. С. 155.
9. *Зигель Р., Хауэлл Дж.* Теплообмен излучением. Пер. с англ. / Под ред. Б.А. Хрусталева. М.: Мир, 1975. 934 с.
10. *Косенков Д.В., Сагадеев В.В., Аляев В.А.* Исследование теплового излучения элементов подгруппы титана с учетом фазовых переходов // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 7. С. 1090.
11. *Косенков Д.В., Сагадеев В.В.* Результаты измерения относительной излучательной способности ряда металлов подгруппы меди при температурах перехода через точку плавления // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 12. С. 1909.
12. *Косенков Д.В., Сагадеев В.В., Аляев В.А.* Степень черноты ряда металлов VIII группы периодической системы // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28. № 6. С. 951.
13. *Сагадеев В.В., Аляев В.А.* Излучательная способность жидких металлов и сплавов: монография. Казань: Изд-во КНИТУ, 2018.
14. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. М.: Советская школа, 2005. 608 с.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. В 4-х т. / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1978.
16. *Arblaster J.* Thermodynamic Properties of Silver // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2015. V. 36. P. 573.
17. *Arblaster J.* Thermodynamic Properties of Gold // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2016. V. 37. P. 229.
18. *Gao M.C., Widom M.* Information Entropy of Liquid Metals // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 3550.
19. Химическая информационная сеть. <http://www.chem.msu.ru>
20. *Arblaster J.W.* The Thermodynamic Properties of Platinum // Platinum Met. Rev. 2005. V. 49. № 3. P. 141.
21. *Arblaster J.* A Re-assessment of the Thermodynamic Properties of Palladium // Johnson Matthey Technology Review. 2018. V. 62. P. 48.
22. *Paradis P.-F., Ishikawa T., Koike N.* Density of Liquid Gold Measured by a Non-contact Technique // Gold Bulletin. 2008. V. 41. P. 242.
23. *Abdullaev R., Khairulin R., Stankus S.* Density and Thermal Expansion of Silver in the Solid and Liquid States // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1675. 012087.
24. *Brillo J., Egrý I.* Density Determination of Liquid Copper, Nickel, and Their Alloys // Int. J. Thermophys. 2003. V. 24. P. 1155.
25. *Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М.* Температурная зависимость плотности жидкого олова // ТВТ. 2000. Т. 38. № 1. С. 44.
26. *Kaban I., Mhiaoui S., Hoyer W., Gasser J.-G.* Surface Tension and Density of Binary Lead and Lead-free Sn-based Solders // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 7867.
27. *Савватимский А.И., Коробенко В.Н.* Плотность жидкого гафния от точки плавления до точки кипения // ТВТ. 2007. Т. 45. № 2. С. 187.
28. *Leitner M., Leitner T., Schmon A., Aziz K., Pottlacher G.* Thermophysical Properties of Liquid Aluminum // Metallurgical and Materials Transactions A. 2017. V. 48. № 6. P. 3036.
29. *Ченцов В.П., Шевченко В.Г., Мозговой А.Г., Покрасин М.А.* Плотность и поверхностное натяжение тяжелых жидкометаллических теплоносителей. Галлий и индий // Перспективные материалы. 2011. № 3. С. 46.
30. *Abdullaev R., Khairulin R., Kozlovskii Y., Agazhanov A., Stankus S.* Density of Magnesium and Magnesium-Lithium Alloys in Solid and Liquid States // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2019. V. 29. № 3. P. 507.
31. *Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В.* Плотность и поверхностное натяжение кальция, стронция и бария в жидкой фазе // ТВТ. 1986. Т. 24. № 2. С. 259.
32. *Arblaster J.W.* Selected Values for the Densities and Molar Volumes of the Liquid Platinum Group Metals and of the Initial Melting Curves of Iridium, Rhodium and Ruthenium // Johnson Matthey Technology Review. 2017. V. 61. P. 80.
33. *Assael M., Armyra I., Brillo J., Stankus S., Wu J., Wakeham W.* Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. V. 41. 033101.
34. *Татарина Л.И.* Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 152 с.
35. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей. М., 1971. С. 123.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА КАПЛИ, УСКОРЯЕМОЙ ПОТОКОМ ВОЗДУХА ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА, ПРИ ОБЛЕДЕНЕНИИ ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА

© 2022 г. В. А. Жбанов*, А. Л. Стасенко**, О. Д. Токарев***

Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского (ЦАГИ), Россия

*E-mail: zhbanov@physics.msu.ru

**E-mail: stasenko@serpantin.ru

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

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований и подтвержденной ими физико-математической модели эволюции температуры переохлажденных капель воды, ускоряемых потоком воздуха вдоль поверхности модели крыла. Разработанный численный код позволяет предсказать места примерзания капель к поверхности и отследить начало процесса обледенения.

DOI: 10.31857/S0040364422060163

ВВЕДЕНИЕ

Одной из нерешенных проблем авиации является обледенение летательного аппарата [1], для борьбы с которым в настоящее время разработаны различные методы. В частности, попадание самолета с включенной электро- или воздушно-тепловой противообледенительной системой в переохлажденное облако может привести к образованию так называемого барьерного льда, который получается вследствие кристаллизации капель воды, возникающих в результате распада ручейков или пленки, текущих по поверхности крыла. Кроме того, экспериментальные исследования [2], проведенные в аэродинамической трубе в условиях полета, показали, что капельный режим обледенения наблюдается чаще других. В настоящей работе для предсказания мест отложения барьерного льда на поверхностях с различными углами смачивания проведены экспериментальные и теоретические исследования динамики и теплообмена капель, увлекаемых аэродинамической силой по поверхности модели. Проведенное ранее исследование [3] динамики капель показало хорошее совпадение экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования, что позволяет уверенно предсказывать скорость капли.

Целью данной работы является развитие экспериментальных и теоретических методов определения мест образования барьерного льда.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ЭВОЛЮЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ КАПЕЛЬ

В работе [4] измерены температуры неподвижной капли при помощи тепловизора и внедренных в нее термопар. В рассматриваемом случае переохлажденных капель, движущихся по поверхности, использование термопар затруднительно.

В настоящей работе исследование динамики и температуры капель дистиллированной воды проводилось с помощью инфракрасной (ИК) камеры. Схема эксперимента состояла в следующем. Модель симметричного крыла с нагреваемой передней кромкой и сменными плоскими пластинами по верхней и нижней сторонам профиля устанавливалась в воздушно-капельный поток, создаваемый аэрохолодильной трубой, с заданными значениями скорости и отрицательной температуры (рис. 1а). Капли из потока захватывались передней кромкой модели и под действием аэродинамических сил перетекали на поверхность пластины с заданными характеристиками смачиваемости, теплопроводности и излучательной способности. Размеры пластины — 130×150 мм², толщина $h_w = 3$ мм. Для предотвращения обледенения передней кромки модели и наблюдения исследуемого явления передняя кромка модели подогревалась с помощью электрического цилиндрического нагревателя (рис. 1).

Выбор пластины для проведения экспериментов является нетривиальной задачей: необходимо

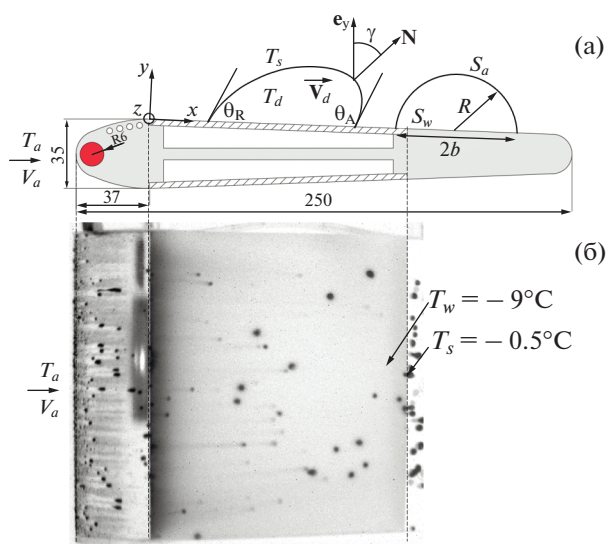


Рис. 1. Схема экспериментальной модели (а): исследуемые сменные пластины заштрихованы, красным обозначено место установки нагревателя, размеры – в мм; (б) – ИК-изображение исследуемой области.

удовлетворить одновременно нескольким требованиям, в частности, смачиваемости и теплового излучения в ИК-диапазоне. С одной стороны, углы смачивания должны обеспечить образование капельного течения. Как показали предварительные исследования, это требование удовлетворяется при углах смачивания $\theta > 80^\circ$. С другой стороны, они не должны быть очень большими, так как на супергидрофобных пластинах (например, при $\theta > 120^\circ$) образуются слишком маленькие капли и скорость их движения по пластине увеличивается, что повышает требования к измерительному оборудованию и сложность проведения измерений. Кроме того, коэффициент теплового излучения пластины следует выбирать близким к коэффициенту излучения воды, чтобы тепловые потоки от капелль воды и стекла было легче сравнивать при одновременных измерениях (в пределах одного диапазона длин волн).

В результате в качестве материала пластины выбрано стекло. Однако, поскольку оно обладает малыми углами смачивания, недостаточными для образования капельного течения на поверхности, на пластину наносилась тонкая пленка поверхностно-активного вещества на основе кремния, которая затем выдерживалась до высыхания и по-

лировалась микрофиброй. Данная пленка, увеличивающая гидрофобные свойства поверхности, не влияет на излучательные характеристики исследуемых веществ (табл. 1).

Как известно, прохождение излучения через вещество описывается законом Бугера–Ламберта–Бера $I(x) = I_0 e^{-k_\lambda x}$, где I – плотность лучистого потока, k_λ – показатель поглощения среды. Отсюда видно, что характерная глубина проникновения излучения, а следовательно, и толщина слоя, излучение которого детектирует тепловизор, равна $\delta = 1/k_\lambda$. В исследуемом диапазоне длин волн глубина проникновения излучения δ составляет 5–20 мкм [5]; следовательно, наблюдаемые в тепловизор капли с характерным радиусом порядка 1 мм можно считать оптически непрозрачными, а измеренную температуру T_s принадлежащей приповерхностному слою капли. Измерения проводились с помощью ИК-камеры FLIR SC7000 LW, работающей в диапазоне длин волн 9–12 мкм при температурах до $T \geq -20^\circ\text{C}$. Разрешение камеры составляет 640×480 пикселей, один пиксель в масштабах данного эксперимента получает тепловой поток с поверхности $\approx 0.3 \times 0.3 \text{ мм}^2$. Частота съемки камеры составляла 111 Гц.

Углы смачивания поверхности измерялись квазистационарным методом. В результате получены следующие значения: $\theta = 95^\circ$, углы натекания и оттекания $\theta_A = 115^\circ$, $\theta_R = 65^\circ$ (рис. 1). Точность определения углов составляет $\pm 5^\circ$. Эти данные можно использовать в физико-математической модели динамики капли [3]. В настоящей работе результаты экспериментов представлены в функции времени.

На рис. 1а над схемой модели приведены иллюстрации как деформированной капли в ускоряющем ее погранслое, так и урезанной шаровой капли, геометрия которой служит для построения теоретической модели (характерный радиус объемно-эквивалентной сферической капли $a \approx 1 \text{ мм}$), e_y – орт, указывающий направление на ИК-камеру, N – вектор нормали к поверхности. Размеры капли увеличены для наглядности.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1б представлено ИК-изображение модели с текущими по ней каплями (вид сверху). Более темные участки соответствуют более высокой температуре поверхности. Видно, что за не-

Таблица 1. Оптические параметры веществ

Параметр	Вода	Лед	Стекло
Коэффициент излучения	0.92–0.96	0.96–0.98	0.85
Диапазон длин волн, мкм	9–12	9–12	8–14

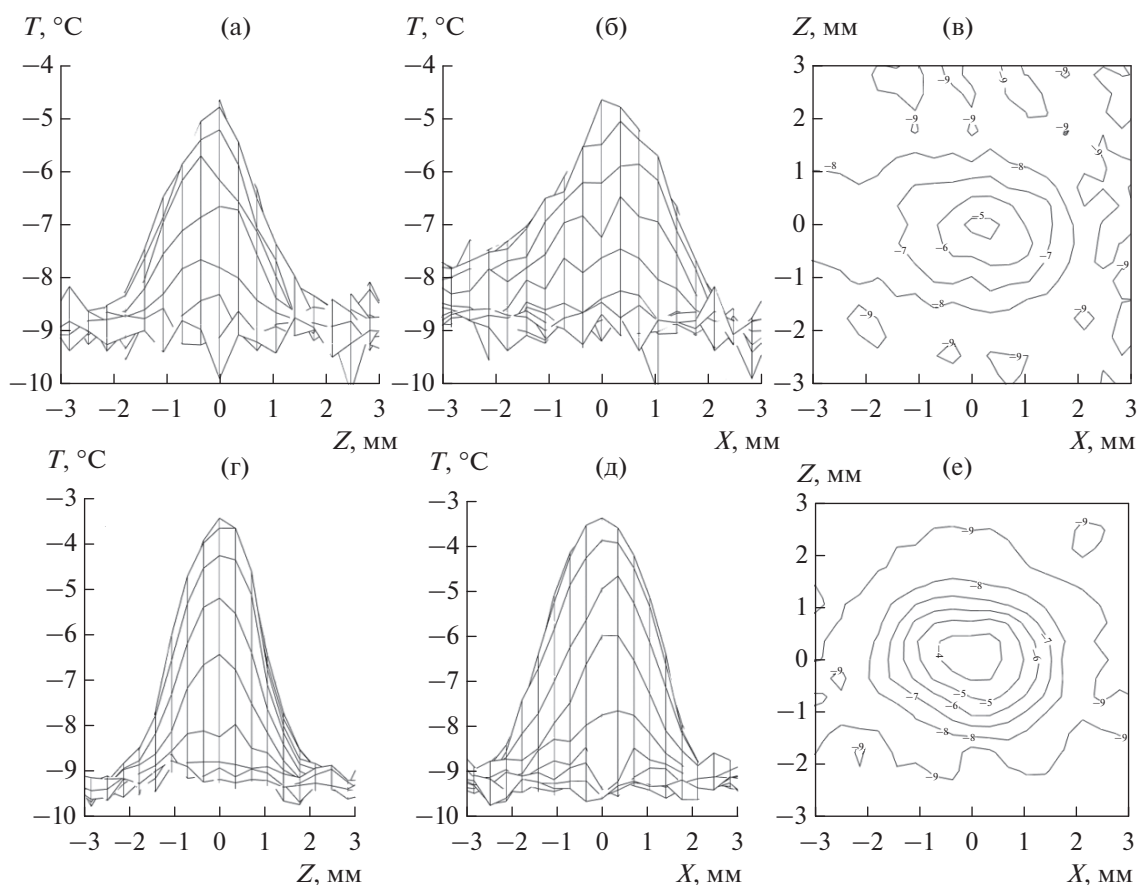


Рис. 2. Измеренное тепловизором распределение температуры ($V_a = 21$ м/с, $T_a = -10^\circ\text{C}$): (а)–(в) – движущаяся капля, $V_d = 0.04$ м/с; (г)–(е) – неподвижная капля, $a = 1$ мм, $x_d = 40$ мм; (а), (г) – вид спереди; (б), (д) – сбоку; (в), (е) – сверху (изолинии температуры).

которыми каплями имеется тепловой “след”, не наблюдаемый в видимом диапазоне. Он соответствует излучению поверхности, нагретой прошедшей по ней ранее каплей, и позволяет отличить движущуюся каплю от неподвижной, у которой тепловой след отсутствует. В конце пластины видны капли, остановившиеся в результате попадания на стык исследуемой пластины с поверхностью модели (алюминий). Примерзание капель до края исследуемой пластины носит случайный характер и связано, по-видимому, с локальными неоднородностями поверхности. На изображении отмечены две характерные точки, подтверждающие правильность измерений при коэффициенте излучения $\epsilon = 0.85$, а именно, измеренная тепловизором температура пластины вдали от нагревателя составляет $T_w = -9^\circ\text{C}$ и близка к температуре потока; измеренная тепловизором температура поверхности переохлажденной воды, перешедшей в воду и лед, составляет $T_s = -0.5^\circ\text{C}$. При таком переходе вода и лед [4] должны иметь температуру 0°C . Параметры эксперимента следующие: температура потока $T_a = -9.3^\circ\text{C}$, скорость

потока $V_a = 21$ м/с, мощность нагрева $Q = 54$ Вт. На рис. 1а справа условно показаны параметры усеченной сферической капли, используемые ниже при численных оценках.

На рис. 2 приведены три проекции ИК-изображения движущейся и неподвижной (примерзшей и остывающей) каплю. Видно, что во втором случае распределение температуры близко к симметричному относительно вертикальной оси. Подчеркнем, что это не является обычной фотографией формы капель, а представлено распределение длинноволнового излучения поверхности в направлении тепловизора.

На рис. 3 показано ИК-изображение движущейся капли в разные моменты времени как функция координат в пределах исследуемой области пластины. Наблюдается монотонное охлаждение капли, которое иллюстрирует экспоненциально убывающая кривая.

Для обработки результатов разработан численный код, который при анализе ИК-съемки может получать треки капель и их температурные зависимости. Он включает в себя геометрическое пре-

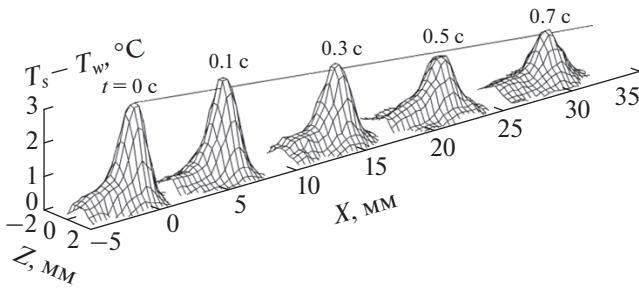


Рис. 3. ИК-изображение разности температур $T_s - T_w$ в разные моменты времени: линия – кривая максимальных значений; координаты и моменты регистрации излучения капли взяты непосредственно из описываемых экспериментов.

образование исследуемой области, переводящее изометрическое наблюдение под небольшим углом в планарное (учитывается, что оптическая ось тепловизора направлена на поверхность пластины не под прямым углом, чтобы избежать его отражения в ней); фильтрацию шумов с помощью медианного фильтра; обнаружение капель на ИК-снимках поиском локальных максимумов; отслеживание капли на разных кадрах с помощью алгоритмов PTV (particle tracking velocimetry); получение температурных зависимостей и их интерполяцию.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЯ

Описание динамики и теплообмена капли, ускоряемой газом вдоль поверхности обтекаемого тела, принимающей заранее неизвестную форму, зависящую от структуры пограничного слоя газа, “испорченного” присутствием самой капли, – сложная самосогласованная проблема. В исследуемом здесь случае эта проблема осложнена процессами поверхностного испарения, возможностью развития кристаллизации переохлажденной жидкости и примерзания капли к поверхности твердого тела в заранее неизвестном месте. Поэтому единственно приемлемым путем решения данной проблемы является создание полукачественной модели [6], возможно содержащей полуэмпирические подгоночные коэффициенты и дающей в частных предельных случаях апробированные результаты.

Как показали оценки, диссипация энергии, связанная с возможностью сдвиговых течений внутри капли, много меньше остальных потоков тепла. Так как капля движется по горизонтальной поверхности, ее вес может влиять только на ее деформацию, что не учитывается в настоящей работе. Зависимость координаты капли от времени в экспериментах оказалась близкой к линейной, как и в [3].

Для теоретического описания эволюции температуры капли использовано следующее уравнение, учитывающее теплообмен капли с поверхностью твердого тела и с воздухом [6]:

$$mc_l \frac{dT_d}{dt} = -2\pi R \left[(T_d - T_w) \frac{\sin \theta}{2} \Lambda_{lw} + (T_d - T_a) \sin \frac{\theta}{2} \Lambda_{al} \right] + \left(\frac{dm}{dt} \right)_v [L_{lv} + c_{pv} (T_d - T_a)] + \left(\frac{dm}{dt} \right)_{cr} [L_{ls} + c_l (T_f - T_l)], \tag{1}$$

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_v = -2\pi R D_v \text{Sh} [\rho_{vs} (T_s) - \rho_v] \sin \left(\frac{\theta}{2} \right), \tag{2}$$

где

$$\Lambda_{al} = \frac{\text{Nu}_a \lambda_a}{1 + \xi_{al}}, \quad \Lambda_{lw} = \frac{\text{Nu}_w \lambda_w}{1 + \xi_{lw}},$$

$$\xi_{al} = \frac{\text{Nu}_a \lambda_a}{\text{Nu}_l \lambda_l}, \quad \xi_{lw} = \frac{\text{Nu}_w \lambda_w}{\text{Nu}_l \lambda_l},$$

$$\text{Nu}_a = 2 + 0.5 \text{Pr}_a^{1/3} \text{Re}_a^{1/2}, \quad \text{Re}_a = \frac{2a\rho_a |V_d - V_a|}{\mu_a},$$

$$\text{Nu}_l = 10, \quad \text{Sh} = \text{Nu}_a, \quad \text{Pr}_j = \frac{\mu_j c_j}{\lambda_j}, \quad j = a, w,$$

$$\text{Nu}_w = 2 + 0.35 \text{Pr}_l^{1/3} \text{Re}_l^{1/2}, \quad \text{Re}_l = \frac{2a\rho_l V_d}{\mu_l},$$

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho_l, \quad R = a \left(1 - \frac{(1 + \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta)}{4} \right)^{-1/3}.$$

Здесь a, m, T_d – радиус сферы эквивалентного объема, масса и среднеобъемная температура капли; c_l – теплоемкость воды; c_{pv} – удельная теплоемкость пара; λ – теплопроводность; $\text{Nu}, \text{Pr}, \text{Re}, \text{Sh}$ – числа Нуссельта, Прандтля, Рейнольдса и Шервуда соответственно. Число Шервуда Sh считается равным числу Нуссельта Nu_a , что отражает аналогию процессов массо- и теплообмена. Индекс d относится к капле, w – стенке, a – воздуху, l – жидкости, v – испарению, cr – кристаллизации, vs – условия насыщенного пара.

Оценки, проведенные на основании уравнения (1), показывают, что капля с эквивалентным радиусом порядка 1 мм при температуре -10°C испаряется в сухом воздухе ($\rho_v = 0$) со скоростью приблизительно 2×10^{-9} кг/с (менее 0.1% исходной массы капли), что соответствует темпу изменения температуры капли около -5×10^{-3} К/с. Такая скорость остывания капли при характерном времени эксперимента продолжительностью до 10 с и наблюдаемому за это время изменению температуры до 10 К (за счет всех факторов) позволяет не учитывать испарение в данных условиях. Можно оценить также влияние толщины испаряющегося слоя на излучательные характеристики капли. Поскольку рассчитанное ранее изменение массы происходит с поверхности капли, массу шарового слоя капли воды радиусом a и толщиной Δh_{vap} можно вычислить по формуле $\Delta m_{\text{vap}} = 4\pi a^2 \Delta h_{\text{vap}} \rho_l$. В результате толщина испа-

рившегося слоя равна $\Delta h_{\text{vap}} \approx 0.2$ мкм, что много меньше толщины слоя ($\delta \approx 10$ мкм), с которого поступает ИК-излучение в исследуемом диапазоне длин волн. Таким образом, учитывая, что характерное время регистрации приемником ИК-излучения много меньше секунды, влиянием данного фактора можно пренебречь. Наконец, оценки скорости нуклеации и роста кристаллических зародышей внутри капли показывают, что при движении капли на базе наблюдения $\Delta x = 0.1$ м (время $\tau_x \approx 1$ с) выделение фазового тепла должно быть пренебрежимо мало, поскольку интенсивная нуклеация неподвижных относительно воздуха капель воды происходит при $T_d < -30^\circ\text{C}$ [7].

В предположениях постоянства скорости капля (подтвержденное и ранее в [3]) и малых изменений физических свойств веществ (в рассмотренном диапазоне температур) решение уравнения (1) сводится к уравнению релаксационного вида

$$T_d = T_{\text{eff}} + (T_{d0} - T_{\text{eff}}) \exp \left[-t \left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_w} \right) \right],$$

$$T_{\text{eff}} = \frac{\tau_w T_a + \tau_a T_w}{\tau_a + \tau_w}$$

с двумя характерными временами теплообмена с воздухом и с подложкой

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{2\pi R}{mc_l} \sin \frac{\theta}{2} \text{Nu}_a \Lambda_{al}, \quad \frac{1}{\tau_w} = \frac{2\pi R \sin \theta}{mc_l} \text{Nu}_w \Lambda_{lw}.$$

Эти времена являются экстраполяцией выражений, приведенных в монографии [8] для сферической капли в безграничной среде, на более общий случай капли, лежащей на поверхности тела.

Среднеобъемная температура T_d , определяющая энтальпию капли и входящая в уравнение (1), может быть связана с поверхностной температурой капли T_s , измеряемой тепловизором, и температурами внешнего потока T_a и подложки T_w приближенным соотношением, опирающимся на работы [8–10] для случая сферической капли в безграничной среде при $\text{Re}_a \ll 1$. В этом случае числа Нуссельта внешнего и внутреннего теплообмена покоящейся в безграничной среде частицы ($|V_d - V_a| = 0$) равны соответственно 2 и 10 [10], так что $\xi_{al} = \frac{2 \lambda_a}{10 \lambda_l}$.

Наконец, в случае бесконечно большой теплопроводности частицы $T_s = T_a$, что соответствует объемной изотермичности. В случае обтекания частицы $\alpha_l = \text{Nu}_l / \text{Nu}_a$. Эти результаты использованы, в частности, при исследовании взаимодействия газодисперсного потока с поперечным цилиндром [11]. Поскольку в настоящем случае, помимо теплообмена с газом через поверхности S_a , происходит также теплообмен с поверхностью твердого тела (температура T_w , площадь контакта

S_w , рис. 1), в качестве обобщения можно предложить выражение

$$T_s = \frac{T_d + \xi_{al} T_a S_a}{1 + \xi_{al} S} + \frac{T_d + \xi_{lw} T_w S_w}{1 + \xi_{lw} S},$$

$$S = S_w + S_a, \quad S_w = \pi b^2, \quad b = R \sin \theta, \quad (3)$$

$$S_a = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta).$$

Для оценки S_a и S_w приняты параметры капли, не деформированной потоком (рис. 1а). В частности, для сферической капли в безграничном потоке ($\theta = \pi$, $R = a$, $S_w = 0$) остается только первое слагаемое в (3). При обработке экспериментальных данных значение температуры поверхности вычислялось по формуле $T_s = (T_s^{\text{max}} + T_w) / 2$.

На рис. 4 представлено сравнение температур: экспериментально измеренной и полученной в результате теоретического моделирования во время движения капли по поверхности подложки. Хорошее совпадение достигнуто благодаря подбору коэффициентов в уравнении (1). Видно, что значение среднеобъемной температуры капли во всем интервале наблюдения лежит между экспериментально измеренными значениями максимальной температуры поверхности капли и температуры подложки. С течением времени температура капли приходит в равновесие с температурой подложки и становится близка к температуре потока. В расчетах принят следующий набор значений определяющих параметров: $\sigma = 0.07$ Н/м, $\theta = 95^\circ$,

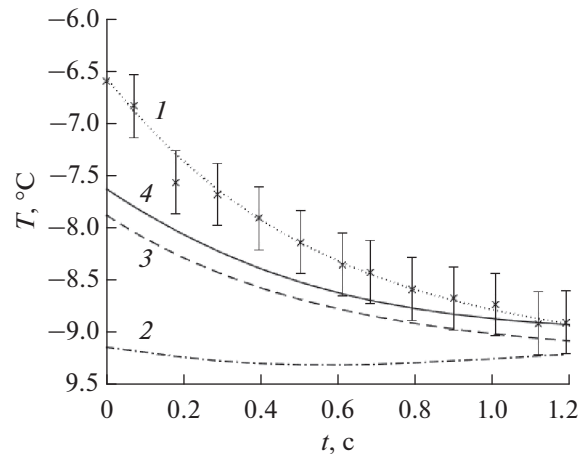


Рис. 4. Экспериментально измеренные значения максимальной температуры поверхности движущейся капли T_s^{max} : 1 — кривая интерполяции экспериментальных данных, 2 — измеренная температура поверхности подложки T_w в области под каплей непосредственно перед ее попаданием в эту точку, 3 — средняя температура поверхности капли T_s , 4 — расчетная кривая среднеобъемной температуры капли T_d согласно (1).

Таблица 2. Теплофизические характеристики

Элементы системы	ρ , кг/м ³	c , Дж/(кг К)	λ , Вт/(м К)	μ , кг/(м с)	χ , м ² /с
Воздух	1	10 ³	2.3×10^{-2}	1.5×10^{-5}	2×10^{-5}
Вода	10 ³	4200	0.5	10 ⁻³	10 ⁻⁷
Стекло	2550	700	1.15	—	6×10^{-7}

$L_{lv} = 2.2 \times 10^6$, $L_{ls} = 3.5 \times 10^5$ Дж/кг – скрытые теплоты парообразования и плавления, $\chi = \frac{\lambda}{\rho c}$ – температуропроводность вещества (табл. 2). Численные результаты существенно зависят от теплоотвода в газ; соответствующие Nu_a и Re_a определяются, в частности, вязкостью потока μ_a , от которой зависят и характеристики пограничного слоя на поверхности обтекаемого тела. В настоящей работе турбулентная вязкость потока не контролировалась; ее значение принято равным 1.5×10^{-4} кг/(м с).

Среднеквадратическая глубина проникновения тепла в вещество оценивается выражением $\sqrt{\chi t}$. Для воды значения этой величины ниже, чем для стекла и воздуха (табл. 2), что и привело к необходимости учитывать объемную неизотермичность капли, скользящей по поверхности. Исследования, проведенные с каплей воды, движущейся по наклонной плоскости под действием скатывающей силы [12], показали что при углах смачивания $\theta < 126^\circ$ реализуется режим скольжения, а при $\theta > 147^\circ$ – качения. В последнем случае капля будет объемно-изотермичной вследствие внутреннего перемешивания массы, так что вместо (3) имеем $T_d \approx T_s$. В заключение отметим, что при наличии множества капель их кинетику можно рассмотреть на основе работы [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом инфракрасной съемки экспериментально исследована динамика и тепловой режим капель, увлекаемых вдоль гидрофобной поверхности модели крыла самолета аэродинамическими силами, при отрицательных температурах потока ($-5 \dots -10^\circ\text{C}$) и скоростях потока 20–40 м/с.

Для обработки результатов инфракрасной съемки разработан численный код, включающий фильтрацию шумов, пространственное преобразование изображений, определение рабочей области, детектирование и получение треков капель с помощью алгоритмов РТВ, определение температурного профиля капель, их сортировку, интерполяцию данных.

Разработана физико-математическая модель температурного режима капель, движущихся по поверхности, обдуваемой потоком воздуха. Сравнение предсказаний теоретической модели с ре-

зультатами эксперимента показало работоспособность предложенной модели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-13024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao Y., Tan W., Wu Z. Aircraft Icing: An Ongoing Threat to Aviation Safety // *Airspace Sci. Technol.* 2018. V. 75. P. 353.
2. Olsen W., Walker E. Experimental Evidence for Modifying the Current Physical Model for Ice Accretion on Aircraft Surface // 3rd Int. Workshop on Atmospheric Icing of Structures. Vancouver, Canada, May 6–8, 1986. NASA Tech. Memor. 87184. 46 p.
3. Гринац Э.С., Жбанов В.А., Кашевараев А.В., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Стасенко А.Л. Динамика капли на поверхности тела в потоке газа // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 246.
4. Chaudhary G., Li R. Freezing of Water Droplets on Solid Surfaces: An Experimental and Numerical Study // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2014. V. 57. P. 86.
5. Ichikawa M. Infrared Spectra of Penetration Depth into Water and of Water Refraction-index // *SPIE Infrared Technology.* XV. 1989. V. 1157. P. 327.
6. Амелюшкин И.А., Гринац Э.С., Стасенко А.Л. Кинетика молекулярных кластеров и гидротермодинамика капель в проблеме обледенения летательного аппарата // *Вестн. МГОУ. Сер. Физика–математика.* 2012. № 2. С. 153.
7. Wood S.E., Baker M.B., Swanson B.D. Instrument for Studies of Homogeneous and Heterogeneous Ice Nucleation in Free-falling Supercooled Water Droplets // *Rev. Sci. Instrum.* 2002. V. 73. P. 3988.
8. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
9. Стасенко А.Л. К дисперсии звука в смеси газа с теплоизлучающими макроскопическими частицами // *Акуст. журн.* 1973. Т. 19. Вып. 6. С. 891.
10. Стасенко А.Л. Феноменология газодисперсных и парокапельных потоков с межфазным массообменом и лучистым переносом энергии // *Тр. ЦАГИ.* 1994. Вып. 2530. С. 3.
11. Моллесон Г.В., Стасенко А.Л. Взаимодействие двухфазной струи и твердого тела с образованием “хаоса” частиц // *ТВТ.* 2013. Т. 51. № 4. С. 598.
12. Xie J., Xu J., Shang W., Zhang K. Mode Selection between Sliding and Rolling for Droplet on Inclined Surface: Effect of Surface Wettability // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2018. V. 122. P. 45.
13. Вараксин А.Ю. Двухфазный пограничный слой газа с твердыми частицами // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 5. С. 789.

УДК 533.72;532

О ВЛИЯНИИ ТЕПЛООБМЕНА НА ФОТОФОРЕЗ НАГРЕТОЙ КРУПНОЙ АЭРОЗОЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

© 2022 г. Н. В. Малай¹, *, Е. Р. Щукин², **, Ю. И. Шостак¹¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: malay@bsu.edu.ru

**E-mail: evgrom@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Впервые в квазистационарном приближении Стокса при малых числах Рейнольдса и Пекле построена теория, учитывающая влияние конвективного теплообмена на фотофорез нагретой крупной аэрозольной частицы сферической формы, с использованием метода сращиваемых асимптотических разложений. При решении уравнений газовой динамики учитывался степенной вид зависимостей коэффициентов молекулярного переноса (вязкости, теплопроводности) и плотности газовой среды от температуры.

DOI: 10.31857/S0040364422060138

ВВЕДЕНИЕ

В термодинамически неравновесных по температуре газообразных средах возникает упорядоченное движение взвешенных в них аэрозольных частиц, обусловленное силами молекулярной природы, в частности фотофоретическое движение [1, 2]. Механизм фотофореза можно кратко описать следующим образом. При взаимодействии электромагнитного излучения с частицей внутри нее происходит выделение тепловой энергии с некоторой объемной плотностью q_i , которая неоднородно нагревает ее поверхность. Молекулы газа, окружающие частицу, после соударения с ее поверхностью отражаются от нагретой стороны с большим импульсом, чем от противоположной. В результате частица приобретает нескомпенсированный импульс, направленный от горячей стороны поверхности к более холодной. В зависимости от размеров и формы поверхности частицы, оптических свойств ее материала, длины волны излучения более нагретой может оказаться как освещенная, так и теневая сторона поверхности. В связи с этим наблюдается как положительный (движение частицы в направлении распространения излучения), так и отрицательный (движение в обратном направлении) фотофорез. Явление фотофореза практически всегда сопутствует термодинамически неравновесным по температуре аэродисперсным системам.

Задача о поведении поглощающей свет частицы в вязкой газообразной среде распадается, следовательно, на две взаимосвязанные части: опре-

деление распределения электромагнитной энергии в объеме частицы, основанное на теории рассеяния света, например задача Ми [3], и расчет фотофоретической силы и скорости движения частицы в неоднородно нагреваемом ею же самой окружающем газе.

Фотофоретическая сила может оказывать значительное влияние на процесс осаждения частиц в каналах тепло- и массообменников, на движение частиц в зонах просветления дисперсных систем и в окрестностях, вымывающих частиц. Ее можно использовать при проведении тонкой очистки небольших объемов газов, отборе аэрозольных проб, нанесении специальных покрытий заданной толщины из частиц и т.д.

При описании поведения частиц, взвешенных в термодинамически неравновесных по температуре вязких газообразных средах, вводится безразмерный параметр θ , характеризующий перепад между средней температурой поверхности частицы T_S и температурой газообразной среды вдали от нее T_∞ , отнесенный к последней, т.е. $\theta = (T_S - T_\infty)/T_\infty$. Относительный перепад температуры считается малым, если выполняется неравенство $\theta \ll 1$, и значительным, если $\theta \sim O(1)$. При выполнении первого условия коэффициенты молекулярного переноса (вязкости, теплопроводности) и плотность вязкой газообразной среды можно считать постоянными величинами, а саму вязкую среду изотермической. Это условие существенно упрощает процедуру нахождения выра-

жений для силы и скорости фотофореза. Основные результаты при таком описании получены в работах [2, 4, 5]. Если $\theta \sim O(1)$, частица называется нагретой (нагрев поверхности частицы может быть обусловлен, например, протеканием объемной химической реакции, процессом радиоактивного распада вещества частицы, поглощением электромагнитного излучения и т.д.), а вязкая среда считается неизотермической. При нахождении в этом случае силы и скорости фотофореза необходимо учитывать зависимость коэффициентов молекулярного переноса и плотности вязкой газообразной среды от температуры, а сама система газодинамических уравнений, описывающая такую среду, становится существенно нелинейной. В научной литературе имеется мало работ, посвященных исследованию этого случая, в частности рассматривались, например, гравитационное движение нагретых частиц [6, 7], фотофорез нагретых крупных частиц [8], термофорез крупных нагретых частиц [9], диффузионное испарение (сублимация) [10]. В этих работах показано, что нагрев поверхности частиц существенно влияет на их поведение в газообразной среде.

Следует отметить, что в [6–10] не исследовался вопрос о влиянии теплообмена на поведение частицы в вязкой неизотермической газообразной среде. Стационарное уравнение конвективного теплообмена имеет вид [11, 12]

$$\rho_e c_{pe} (\mathbf{U}_e \nabla) T_e = \operatorname{div} (\lambda_e \nabla T_e).$$

Здесь левая часть уравнения ответственна за конвективный перенос тепла, а правая — за молекулярный. В случае малых чисел Рейнольдса и относительных перепадов температуры в газе конвективным переносом тепла можно пренебречь. Настоящая работа посвящена случаю, когда числа Рейнольдса малы, но в газе имеются значительные перепады температуры. По порядку величины в этом случае конвективный перенос тепла сравним с молекулярным.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается твердая частица сферической формы радиуса R , взвешенная в газе с плотностью ρ_e , теплопроводностью λ_e и динамической вязкостью μ_e , поверхность которой неравномерно нагревается электромагнитным излучением. Неравномерный нагрев приводит к неоднородному распределению температуры вдоль поверхности частицы.

Газ, взаимодействуя с неоднородно нагретой поверхностью, начинает двигаться вдоль поверхности в направлении возрастания температуры. Это явление называется тепловым скольжением газа, и оно вызывает появление фотофоретической силы. Под действием фотофоретической силы частица начинает двигаться. Наряду с фото-

форетической силой на частицу действует сила вязкого сопротивления среды. Когда обе эти силы уравновешиваются, частица начинает двигаться равномерно с постоянной скоростью, которая называется фотофоретической скоростью \mathbf{U}_{ph} .

При описании свойств газообразной среды и частицы учитывается степенная вид зависимостей коэффициентов молекулярного переноса и плотности от температуры [13]: $\mu_e = \mu_\infty t_e^\beta$, $\lambda_e = \lambda_\infty t_e^\alpha$, $\rho_e = \rho_\infty / t_e$, $\lambda_i = \lambda_{i0} t_i^\gamma$, где $\mu_\infty = \mu_e(T_\infty)$, $\lambda_\infty = \lambda_e(T_\infty)$, $\lambda_{i0} = \lambda_i(T_\infty)$, $\rho_\infty = \rho_e(T_\infty)$, $t_k = T_k / T_\infty$ ($k = e, i$), $0.5 \leq \alpha, \beta \leq 1$, $-1 \leq \gamma \leq 1$. Значения показателей степени у коэффициентов молекулярного переноса, например, для воздуха равны $\alpha = 0.81$, $\beta = 0.72$ при $273 \leq T_e \leq 900$ К. Относительная погрешность не превышает 5% [13]. Индексы e и i относятся к газу и частице соответственно, S — значения физических величин, взятые при средней температуре поверхности частицы, ∞ — характеризующие газообразную среду вдали от частицы.

При теоретическом описании фотофореза предполагается, что ввиду малого времени тепловой релаксации процесс теплообмена в системе частица—газ протекает квазистационарно. Рассматривается движение крупной [1] частицы при малых числах Пекле и Рейнольдса в пренебрежении свободной конвекцией (число Грасгофа много меньше единицы). Задача решается гидродинамическим методом, т.е. решаются уравнения газовой динамики с соответствующими граничными условиями.

Фотофорез удобно описывать в сферической системе координат (r, θ, φ) , которая связана с центром масс аэрозольной частицы, ось Oz направлена в сторону распространения однородного потока излучения интенсивностью I_0 . Задача сводится к анализу обтекания частицы бесконечным плоскопараллельным потоком газа, скорость которого \mathbf{U}_∞ подлежит определению ($\mathbf{U}_\infty \parallel Oz$). При данном выборе начала системы координат частицу можно считать неподвижной, а газообразную среду — движущейся в противоположную сторону фактического движения частицы ($\mathbf{U}_\infty = -\mathbf{U}_{ph}$). Распределения скоростей, давления и температур обладают аксиальной симметрией относительно оси Oz , т.е. являются функциями от двух переменных y, θ ($y = r/R$).

В рамках сформулированных допущений решается следующая система газодинамических уравнений [11, 12]:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} P_e = \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \mu_e \left[\frac{\partial U_k^{(e)}}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j^{(e)}}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{jk} \frac{\partial U_n^{(e)}}{\partial x_n} \right] \right\},$$

$$\frac{\partial}{\partial x_k} (\rho_e U_k^e) = 0, \quad \rho_e c_{pe} (\mathbf{U}_e \nabla) T_e = \operatorname{div} (\lambda_e \nabla T_e), \quad (1)$$

$$\operatorname{div} (\lambda_i \nabla T_i) = q_i.$$

Здесь x_k – декартовы координаты, $U_k^{(e)}$ – компоненты массовой скорости \mathbf{U}_e , P_e – давление, c_{pe} – теплоемкость при постоянном давлении.

Определяющими параметрами в задаче являются материальные постоянные μ_∞ , ρ_∞ , λ_∞ и сохраняющиеся в процессе движения частицы R , T_∞ и U_∞ ($U_\infty = |\mathbf{U}_\infty|$). Из этих параметров можно составить безразмерное число Рейнольдса ($Re_\infty = RU_\infty \rho_\infty / \mu_\infty$), которое играет роль малого параметра в решаемой задаче.

При $\varepsilon \ll 1$ ($\varepsilon = Re_\infty$) решение уравнений гидродинамики ищем в виде

$$\mathbf{V}_e = \mathbf{V}_e^{(0)} + \varepsilon \mathbf{V}_e^{(1)} + \dots, \quad P_e = P_e^{(0)} + \varepsilon P_e^{(1)} + \dots,$$

где $\mathbf{V}_e = \mathbf{U}_e / U_\infty$.

ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ ЛИНЕАРИЗОВАННОЙ ПО СКОРОСТИ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ НАВЬЕ–СТОКСА

Исходя из постановки задачи, выражения для безразмерных компонент массовой скорости $V_r^{(e)}$ и $V_\theta^{(e)}$ следует искать в виде разложений по полиномам Лежандра и Гегенбауэра [12]. Для определения общей силы, действующей на частицу, достаточно ограничиться первыми членами этих разложений [12]. С учетом этого выражения для компонент массовой скорости можно искать в виде

$$V_r^{(e)}(y, \theta) = \cos \theta G(y), \quad V_\theta^{(e)}(y, \theta) = -\sin \theta g(y)$$

с краевыми условиями

$$\lim_{y \rightarrow \infty} (U_r^{(e)}(y, \theta) - U_\infty \cos \theta) = 0,$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} (U_\theta^{(e)}(y, \theta) + U_\infty \sin \theta) = 0.$$

Здесь $G(y)$ и $g(y)$ – произвольные функции, зависящие от координаты y .

Исследование линеаризованной по скорости системы уравнений Навье–Стокса в сферической системе координат (1) показало, что, если коэффициент теплопроводности частицы по величине много больше коэффициента теплопроводности газа (слабая угловая асимметрия распределения температуры, что имеет место для большинства газов), то это уравнение может быть сведено к неоднородному дифференциальному уравнению третьего порядка с изолированной особой точкой. Решение полученного в результате уравнения ищем

в виде обобщенных степенных рядов (подробный анализ проведен в работе [14]).

Таким образом, общие выражения для компонент массовой скорости, удовлетворяющие условию ограниченности решения при $y \rightarrow \infty$, и давления имеют вид

$$U_r^{(e)} = U_\infty \cos \theta G(y), \quad G(y) = A_1 G_1 + A_2 G_2 + G_3,$$

$$U_\theta^{(e)} = -U_\infty \sin \theta g(y), \quad g(y) = A_1 G_4 + A_2 G_5 + G_6,$$

$$P_e = P_\infty + \frac{\mu_\infty U}{R} t_{e0}^\beta \left\{ \frac{y^2}{2} \frac{d^3 G}{dy^3} + \right.$$

$$+ y \left[3 + \frac{\beta - 1}{2} y f \right] \frac{d^2 G}{dy^2} + \left[2 - y^2 f' - \frac{\beta}{2} y^2 f^2 + \right.$$

$$\left. + (\beta - 2) y f \right] \frac{dG}{dy} + \left[\frac{f}{3} - \frac{y^2 f''}{2} - y f' \left(2 + \frac{y \beta f}{2} \right) \right] G \Big\}.$$

Здесь

$$G_1(y) = \frac{1}{y^3} \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{(1)} \ell^n,$$

$$G_2(y) = \frac{1}{y} \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{(2)} \ell^n + \omega_2 \ln(y) G_1(y),$$

$$G_3(y) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{(3)} \ell^n + \omega_3 \ln(y) G_1(y),$$

$$f(y) = \frac{1}{t_{e0}(y)} \frac{dt_{e0}(y)}{dy}.$$

Значения коэффициентов $C_n^{(1)}$ ($n \geq 1$), $C_n^{(2)}$ ($n \geq 3$) и $C_n^{(3)}$ ($n \geq 4$) определяются с помощью следующих рекуррентных соотношений:

$$C_n^{(1)} = \frac{1}{n(n+3)(n+5)} \left\{ [(n-1)(3n^2 + 13n + 8) + \right.$$

$$+ \gamma_1(n+2)(n+3) + \gamma_2(n+2)] C_{n-1}^{(1)} -$$

$$- [(n-1)(n-2)(3n+5) + 2\gamma_1(n^2 - 4) +$$

$$+ \gamma_2(n-2) + \gamma_3(n+3)] C_{n-2}^{(1)} +$$

$$\left. + (n-2)[(n-1)(n-3) + \gamma_1(n-3) + \gamma_3] C_{n-3}^{(1)} \right\},$$

$$C_n^{(2)} = \frac{1}{(n+1)(n+3)(n-2)} \times$$

$$\times \left\{ [(n-1)(3n^2 + n - 6) + \gamma_1 n(n+1) + n\gamma_2] C_{n-1}^{(2)} - \right.$$

$$- [\gamma_3(n+1) + (n-1)(n-2)(3n-1) +$$

$$+ 2\gamma_1 n(n-2) + \gamma_2(n-2)] C_{n-2}^{(2)} + (n-2) \times$$

$$\times [(n-1)(n-3) + \gamma_3 + \gamma_1(n-3)] C_{n-3}^{(2)} +$$

$$\left. + \frac{\omega_2}{\Gamma_0^2} \sum_{k=0}^{n-2} (n-k-1) S_k^{(1)} - 6(-1)^n \frac{\gamma_4!}{(\gamma_4 - n)! n!} \right\},$$

$$C_n^{(3)} = \frac{1}{n(n+2)(n-3)} \times \left\{ (n-1) [3n^2 - 5n - 4 + \gamma_1 n + \gamma_2] C_{n-1}^{(3)} - [(n-1)(n-2)(3n-4) + 2\gamma_1(n-1)(n-2) + \gamma_2(n-2) + n\gamma_3] C_{n-2}^{(3)} + (n-2) [(n-1)(n-3) + \gamma_1(n-3) + \gamma_3] C_{n-3}^{(3)} + \frac{\omega_3}{2\Gamma_0^3} \sum_{k=0}^{n-3} (n-k-2)(n-k-1) S_k^{(1)} \right\},$$

где

$$S_k^{(1)} = (3k^2 + 16k + 15) C_k^{(1)} - ((k-1)(6k+13) + \gamma_1(2k+5) + \gamma_2) C_{kk-1}^{(1)} + (3(k-1)(k-2) + 2\gamma_1(k-2) + \gamma_3) C_{k-2}^{(1)},$$

$$\ell(y) = \Gamma_0 / (y + \Gamma_0), \quad \Gamma_0 = \text{const},$$

$$G_k = \left(1 + \frac{\ell}{2(1+\alpha)} \right) G_{k-3} + \frac{1}{2} y G_{k-3}' \quad (k = 4, 5, 6),$$

$f', f'', G_1', G_2', G_3'$ – первые и вторые производные по y от соответствующих функций.

При вычислении коэффициентов $C_n^{(1)}, C_n^{(2)}$ и $C_n^{(3)}$ по рекуррентным формулам необходимо учитывать, что

$$C_0^{(1)} = 1, \quad C_0^{(2)} = 1, \quad C_0^{(3)} = 1, \quad C_1^{(3)} = 0, \quad C_2^{(2)} = 1,$$

$$C_1^{(2)} = -\frac{1}{8} (2\gamma_1 + \gamma_2 + 6\gamma_4),$$

$$\frac{\omega_3}{2\Gamma_0^3} = -\frac{\gamma_3}{60} (10 + 3\gamma_1 + \gamma_2),$$

$$\gamma_4 = \beta / (1 + \alpha), \quad \gamma_1 = \frac{1 - \beta}{1 + \alpha},$$

$$\frac{\omega_2}{\Gamma_0^2} = \frac{1}{15} [3\gamma_3 - (8 + 6\gamma_1 + 2\gamma_2) C_1^{(2)} + 3\gamma_4 (\gamma_4 - 1)],$$

$$C_2^{(3)} = \frac{1}{4} \gamma_3, \quad C_3^{(3)} = 1, \quad \gamma_2 = 2 \frac{1 + \beta}{1 + \alpha},$$

$$\gamma_3 = \frac{2 + 2\alpha - \beta}{(1 + \alpha)^2},$$

а коэффициенты $C_n^{(1)}, C_n^{(2)}$ и $C_n^{(3)}$ при $n < 0$ равны нулю.

Постоянные интегрирования A_1, A_2, Γ_0 определяются из краевых условий задачи.

ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУР ВНЕ И ВНУТРИ ЧАСТИЦЫ

Для нахождения фотофоретической силы и скорости нужно знать поля температур. Для этого необходимо решить уравнения (1) со следующими

краевыми условиями: на поверхности частицы ($y = 1$) учитываются равенство температур и непрерывность радиальных потоков тепла включая тепло, связанное с излучением

$$T_e = T_i, \quad -\lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial y} = -\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial y} - \sigma_0 \sigma_1 R (T_i^4 - T_\infty^4),$$

температура вдали от частицы и конечность температуры в ее центре учитываются в краевых условиях

$$T_e|_{y \rightarrow \infty} \rightarrow T_\infty, \quad T_i|_{y \rightarrow 0} \neq \infty.$$

Здесь σ_0 – постоянная Стефана–Больцмана, σ_1 – интегральная степень черноты.

В [15] для тепловой задачи показано, что вблизи сферы инерционные и конвективные члены становятся одного порядка с членами, описывающими молекулярный перенос, поэтому обычный метод разложения по малому параметру дает известную погрешность, т.е. не позволяет строго удовлетворить граничным условиям на бесконечности и получить точное единое решение, однородно справедливое для всей области течения. Поэтому решение уравнения, описывающего поле температуры вне частицы, находится методом сращиваемых асимптотических разложений [16]. Суть данного метода заключается в том, что поле температуры представляется в виде двух асимптотических разложений. В данном случае внутреннее и внешние асимптотические разложения безразмерной температуры записываются в виде

$$t_e(y, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(\varepsilon) t_{en}(y, \theta), \quad f_0(\varepsilon) = 1, \tag{2}$$

$$\varepsilon = \text{Re}_\infty, \quad t_e^*(\xi, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n^*(\varepsilon) t_{en}^*(\xi, \theta),$$

где $\xi = \varepsilon y$ – “сжатая” радиальная координата [15].

При этом требуется, чтобы

$$\frac{f_{n+1}}{f_n} \rightarrow 0, \quad \frac{f_{n+1}^*}{f_n^*} \rightarrow 0, \quad \varepsilon \rightarrow 0.$$

Недостающие граничные условия для внутреннего и внешнего разложений вытекают из условия тождественности асимптотических продолжений того и другого в некоторую промежуточную область, т.е.

$$t_e(y \rightarrow \infty, \theta) = t_e^*(\xi \rightarrow 0, \theta).$$

Асимптотическое разложение для поля температуры внутри частицы, как показывают граничные

ные условия на ее поверхности, следует искать в виде аналогичном (2):

$$t_i(y, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(\varepsilon) t_{in}(y, \theta).$$

Относительно функций $f_n(\varepsilon)$ и $f_n^*(\varepsilon)$ предполагается лишь, что порядок их малости по ε увеличивается с ростом n .

В безразмерных переменных конвективное уравнение теплопроводности (1) имеет вид

$$\varepsilon \frac{\text{Pr}_{\infty}}{t_e} \left(V_r^e \frac{\partial t_e}{\partial y} + \frac{V_{\theta}^e}{y} \frac{\partial t_e}{\partial \theta} \right) = \text{div} (t_e^{\alpha} \nabla t_e),$$

а с учетом сжатой радиальной координаты получаем следующее уравнение для нахождения температуры t_e^* :

$$\frac{\text{Pr}_{\infty}}{t_e^*} \left(V_r^{e*} \frac{\partial t_e^*}{\partial \xi} + \frac{V_{\theta}^{e*}}{\xi} \frac{\partial t_e^*}{\partial \theta} \right) = \text{div} (t_e^{*\alpha} \nabla t_e^*),$$

$$t_e^* \rightarrow 1 \text{ при } \xi \rightarrow \infty,$$

$$\mathbf{V}_e^* (\xi, \theta) = \mathbf{n}_z + \varepsilon \mathbf{V}_e^{(1)*} (\xi, \theta) + \dots,$$

$$P_e^* (\xi, \theta) \rightarrow P_{\infty} \text{ при } \xi \rightarrow \infty.$$

Здесь $V_r^{e*} = V_r^{e*}(\xi, \theta)$, $V_{\theta}^{e*} = V_{\theta}^{e*}(\xi, \theta)$ – составляющие вектора \mathbf{V}_e^* ; $t_e^* = t_e^*(\xi, \theta)$; \mathbf{n}_z – единичный вектор в направлении оси Oz .

При нахождении выражений для фотофоретической силы и скорости достаточно ограничиться нулевыми и первыми асимптотическими разложениями для полей температур, которые имеют следующий вид:

$$t_e^* (\xi, \theta) = t_{eo}^* (\xi) + \varepsilon t_{e1}^* (\xi, \theta),$$

$$t_e (y, \theta) = t_{eo} (y) + \varepsilon t_{e1} (y, \theta),$$

$$t_i (y, \theta) = t_{io} (y) + \varepsilon t_{i1} (y, \theta),$$

где

$$t_{eo}^* (\xi) = 1, \quad t_{eo} (y) = \left(1 + \frac{\Gamma_0}{y} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}},$$

$$t_{io} (y) = \left(B_0 + \frac{H_0}{y} - \frac{1}{y} \int \Psi_0 dy + \int \frac{\Psi_0}{y} dy \right)^{\frac{1}{1+\gamma}},$$

$$z = r \cos \theta,$$

$$t_{e1}^* (\xi, \theta) = \frac{\Gamma_0}{(1+\alpha)\xi} \exp \left\{ -\frac{\text{Pr}_{\infty}}{2} \xi (1 - \cos \theta) \right\},$$

$$H_0 = \frac{(1+\gamma)R^2}{3\lambda_{i0}T_{\infty}} J_0, \quad V = \frac{4}{3} \pi R^3, \quad x = \cos \theta,$$

$$t_{i1} (y) = \frac{D_0}{t_{i0}^{\gamma}} + \frac{\cos \theta}{t_{i0}^{\gamma}} \left[B_1 y + \frac{H_1}{y^2} + \frac{1}{3} \left(y \int_1^y \frac{\Psi_1}{y^2} dy - \frac{1}{y^2} \int_1^y \Psi_1 y dy \right) \right],$$

$$H_1 = \frac{R}{3\lambda_{i0}T_{\infty}} J_1, \quad t_{e1} (y, \theta) = \frac{1}{t_{eo}^{\alpha}} \left\{ \frac{\omega_0}{2} \left(\frac{D_1}{y} - 1 \right) + \cos \theta \left[\frac{\Gamma}{y^2} + \frac{\omega_0}{3} \left(\tau_3 + A_2 \frac{\tau_2}{y} - A_1 \frac{\tau_1}{y^3} \right) \right] \right\},$$

$$J_0 = \frac{1}{V} \int_V q_i dV, \quad J_1 = \frac{1}{V} \int_V q_i z dV,$$

$$\Psi_0 (y) = -\frac{R^2(1+\gamma)}{2\lambda_{i0}T_{\infty}} y^2 \int_{-1}^{+1} q_1 dx,$$

$$\Psi_1 (y) = -\frac{3R^2}{2\lambda_{i0}T_{\infty}} y^2 \int_{-1}^{+1} q_1 x dx, \quad V = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

$$\tau_1 (y) = (1-\ell) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\ell^n}{n+1} \left[\Omega_n^{(1)} - \frac{(1-\ell)^3}{6} \frac{n+1}{n+4} \Omega_n^{(3)} \right],$$

$$\Omega_n^{(1)} = \sum_{k=0}^n C_k^{(1)}, \quad \omega_0 = \frac{\Gamma_0 \text{Pr}_{\infty}}{1+\alpha},$$

$$\tau_2 (y) = \frac{1}{1-\ell} \left[1 + \ell \ln \ell + C_1^{(2)} \ell (\ell - \ln \ell) - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{C_n^{(2)} \ell^n}{n-1} \left(1 - \frac{n-1}{n} \ell \right) \right] +$$

$$+ \frac{\omega_2}{y^2} (1-\ell) S_n^{(2)} + (1-\ell)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Omega_n^{(4)} \ell^n}{n+2}, \quad \tau_3 (y) = \frac{1}{(1-\ell)^2} \times$$

$$\times \left[\frac{1}{2} - 2\ell - \ell^2 \ln \ell + C_2^{(3)} \left(2\ell^3 - \ell^2 \ln \ell - \frac{1}{2} \right) - \right.$$

$$\left. - \sum_{n=3}^{\infty} \frac{C_n^{(3)} \ell^n}{n-2} \left(1 - 2 \frac{n-2}{n-1} \ell + \frac{n-2}{n} \ell^2 \right) \right] +$$

$$+ \frac{\omega_3}{y^3} (1-\ell) S_n^{(2)} +$$

$$+ (1-\ell) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Omega_n^{(6)} \ell^n}{n+1}, \quad \Omega_n^{(2)} = \sum_{k=0}^n \frac{\Omega_k^{(1)}}{k+1},$$

$$\Omega_n^{(3)} = \sum_{k=0}^n (n-k+1)(n-k+2)(n-k+3) C_k^{(1)},$$

$$\Omega_n^{(4)} = \sum_{k=0}^n (n-k+1)C_k^{(2)}, \quad \Omega_n^{(5)} = \sum_{k=0}^n \frac{\Omega_k^{(3)}}{k+4}$$

$$\theta_n^{(1)} = \Omega_n^{(2)} + \ln y \Omega_n^{(1)}, \quad \Omega_n^{(6)} = \sum_{k=0}^n C_k^{(3)},$$

$$\theta_n^{(2)} = \Omega_n^{(5)} + \ln y \Omega_n^{(3)},$$

$$S_n^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\ell^n}{6(n+4)} \left[(1-\ell)^3 \theta_n^{(2)} - 6 \frac{n+4}{n+1} \theta_n^{(1)} \right],$$

$Pr_{\infty} = (\mu_{\infty} c_p) / \lambda_{\infty}$ – число Прандтля, $\int_V q_i z dV$ – дипольный момент плотности тепловых источников [2, 4, 8], $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$. Интегрирование здесь ведется по всему объему частицы.

Среднее значение температуры поверхности частицы $T_S = t_{iS} T_{\infty}$ определяется решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} t_{iS} = t_{eS}, \quad \Gamma_0 = t_{eS}^{1+\alpha} - 1, \\ \frac{\ell^{(S)}}{1+\alpha} t_{eS} = \frac{R^2}{3\lambda_{eS} T_{\infty}} J_0 - \sigma_0 \sigma_1 \frac{RT_{\infty}^3}{\lambda_{eS}} (t_{eS}^4 - 1), \\ \ell^{(S)} = \frac{t_{eS}^{1+\alpha} - 1}{t_{eS}^{1+\alpha}}, \\ t_{iS} = t_{i0} (y=1), \quad t_{eS} = t_{e0} (y=1), \\ \lambda_{eS} = \lambda_{\infty} t_{eS}^{\alpha}, \quad \lambda_{iS} = \lambda_{i0} t_{iS}^{\gamma}. \end{cases} \quad (3)$$

ФОТОФОРЕТИЧЕСКАЯ СИЛА И СКОРОСТЬ. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для нахождения силы и скорости фотофореза требуются граничные условия для компонент массовой скорости на поверхности частицы, которые имеют следующий вид:

$$U_r^{(e)}|_{y=1} = 0, \quad U_{\theta}^{(e)}|_{y=1} = K_{TS}^{(0)} \frac{v_{eS}}{R t_{eS}} \frac{\partial t_e}{\partial \theta}, \quad (4)$$

где K_{TS} – коэффициент теплового скольжения.

При численных оценках необходимы значения коэффициентов теплового скольжения. Коэффициент теплового скольжения определяется из решения в слое Кнудсена уравнения Больцмана и в общем случае он зависит от вида использованной модели межмолекулярного взаимодействия и средней температуры поверхности частицы [1, 17, 18]. Поскольку в настоящей задаче ограничиваемся вычислениями силы и скорости фотофореза до первого порядка малости по ϵ , то необходимо разложить коэффициент скольжения в ряд по малому параметру, а принимая во внимание граничное условие для касательной компоненты массовой скорости (4), а также работы [17, 18], в качестве нулевого приближения при численных оценках силы и скорости фотофореза можно взять $K_{TS}^{(0)} = 1.161$ [1, 17, 18].

Результирующая сила, действующая на частицу, определяется интегрированием тензора напряжений по поверхности [11]:

$$F_z = \int_{(S)} (-P_e \cos \theta + \sigma_{rr} \cos \theta - \sigma_{r\theta} \sin \theta) \times r^2 \sin \theta d\theta d\phi \Big|_{r=R}. \quad (5)$$

Здесь σ_{rr} , $\sigma_{r\theta}$ – компоненты тензора напряжений [11].

После подстановки в (5) полученных выше выражений и интегрирования получаем, что результирующая сила складывается из силы вязкого сопротивления среды F_{μ} , фотофоретической силы F_{ph} (“чистый фотофорез”) и силы F_{mh} , обусловленной конвективным переносом тепла:

$$\begin{aligned} F_{\mu} &= -6\pi R \mu_{\infty} U f_{\mu} \mathbf{n}_z, \\ F_{ph} &= 6\pi R \mu_{\infty} f_{ph} J_1 \mathbf{n}_z, \\ F_{mh} &= 6\pi R \mu_{\infty} f_{mh} \omega_0 \mathbf{n}_z. \end{aligned} \quad (6)$$

Значения коэффициентов f_m и f_{ph} , f_{mh} могут быть оценены с помощью следующих формул

$$\begin{aligned} f_m &= \frac{2 N_2}{3 N_1}, \quad f_{ph} = \frac{4}{3} K_{TS}^{(0)} \frac{v_{eS}}{\delta T_{\infty} t_{eS}} \frac{G_1}{N_1 \lambda_{iS}}, \\ f_{mh} &= \frac{4}{9} K_{TS}^{(0)} \frac{v_{eS} G_1}{R t_{eS}^{1+\alpha} N_1 \delta \lambda_{iS}} \times \\ &\times \left[\tau_3' + 2\tau_3 + \frac{G_3}{G_1} (\tau_1' - \tau_1) \left(1 - \frac{N_2 G_2}{N_1 G_1} \right) - \frac{N_2}{N_1} (\tau_2' + \tau_2) \right], \\ N_1|_{y=1} &= G_1 G_2' - G_2 G_1', \quad N_2|_{y=1} = G_1 G_3' - G_3 G_1', \\ &G_1'(y), \quad G_2'(y) \end{aligned}$$

и т.д. – первые производные от соответствующих функций, $v_{eS} = v_{\infty} t_{eS}^{1+\beta}$ – кинематическая вязкость газообразной среды. Функции G_1, G_2, τ_2, N_1 и т.д. берутся при $y = 1$.

Скорость равномерного движения частицы U_p определяется из условия равенства нулю общей силы, действующей на нее. Из (6) видно, что скорость также складывается из двух слагаемых: фотофоретической скорости (“чистый фотофорез”) и скорости, вызванной движением среды:

$$\begin{aligned} U_p &= -(h_{hp} J_1 + h_{mh} \omega_0) \mathbf{n}_z, \\ h_{ph} &= f_{ph} / f_{\mu}, \quad h_{mh} = f_{mh} / f_{\mu}. \end{aligned}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены выражения, учитывающие вклад в “чистый” фотофорез (силу и скорость) крупной нагретой твердой сферической частицы конвективного переноса тепла.

Полученные формулы для силы и скорости фотофореза можно использовать и при малых относительных перепадах температуры, т.е. когда нагрев поверхности частицы мал. В этом случае средняя температура поверхности частицы незначительно отличается от температуры окружающей газообразной среды вдали от нее, и при $\Gamma_0 \rightarrow 0 (\ell \rightarrow 0)$ имеем

$$G_1 = 1, \quad G_1' = -3, \quad G_1'' = 12, \quad G_2 = 1,$$

$$G_2' = -1, \quad G_2'' = 2, \quad G_3 = 1, \quad G_3' = 0,$$

$$N_1 = 2, \quad N_2 = 3, \quad \tau_1 = \frac{3}{4}, \quad \tau_1' = 0,$$

$$\tau_2 = \frac{3}{2}, \quad \tau_2' = 0, \quad \tau_3 = \frac{3}{2}, \quad \tau_3' = 0.$$

Численные оценки, проведенные для значений $\alpha, \beta = 0.5, 0.7, 1$ в интервале температур от 273 до 1000 К показали, что нагрев поверхности частицы существенно влияет на функции $G_i(y), N_i(y), \tau_i(y)$ и т.д. и их производные по сравнению со значениями функций при малых относительных перепадах температуры. Это свидетельствует о нелинейном характере зависимости силы и скорости фотофореза от средней температуры нагрева поверхности частицы.

Конвективный перенос тепла пропорционален коэффициенту $\omega_0 = \frac{\Gamma_0 Pr_\infty}{1 + \alpha}$. Для большинства газов число Прандтля порядка единицы, а коэффициент $\Gamma_0 = \left(\frac{T_S}{T_\infty}\right)^{1+\alpha} - 1$ зависит от средней относительной температуры нагрева поверхности частицы T_S , определяемой формулой (3). Например, при $T_\infty = 273, T_S = 1000$ К и $\alpha = 1, \omega_0 \approx 6$. Следовательно, этот вклад в силу и скорость “чистого” фотофореза тем существеннее, чем сильнее нагрета частица. Таким образом, при описании фотофореза при значительных перепадах температуры необходимо учитывать конвективный член в уравнении теплообмена.

Разработанный метод решения конвективного уравнения теплообмена можно применить и для решения других аналогичных физических задач. В частности, для решения уравнения конвективной диффузии, задачи влияния конвективного тепло- и массообмена на процесс испарения нагретой капли и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галоян В.С., Яламов Ю.И. Динамика капель в неоднородных вязких средах. Ереван: Луйс, 1985.

2. Шукин Е.Р., Яламов Ю.И., Шулиманова З.Л. Избранные вопросы физики аэрозолей. М.: МПУ, 1992.
3. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
4. Береснев С.А., Ковалев Ф.Д., Кочнева Л.Б., Рунков В.А., Суетин П.Е., Черемисин А.А. О возможности фотофоретической левитации частиц в стратосфере // Оптика атмосферы и океана. 2003. Т. 16. № 1. С. 52.
5. Cheremisin A.A., Kushnarenko A.V. Photophoretic Interaction of Aerosol Particles and Its Effect on Coagulation in Rarefied Gas Medium // J. Aerosol Sci. 2013. V. 62. P. 26.
6. Малай Н.В., Шукин Е.Р., Стукалов А.А., Рязанов К.С. Гравитационное движение равномерно нагретой твердой частицы в газообразной среде // ПМТФ. 2008. Т. 49. № 1. С. 74.
7. Малай Н.В., Рязанов К.С., Шукин Е.Р., Стукалов А.А. О силе, действующей на нагретую сферическую каплю, движущуюся в газообразной среде // ПМТФ. 2011. Т. 52. № 1. С. 63.
8. Малай Н.В., Лиманская А.В., Шукин Е.Р., Стукалов А.А. Фотофорез нагретых крупных аэрозольных частиц сферической формы // ЖТФ. 2012. Т. 57. № 10. С. 42.
9. Малай Н.В., Лиманская А.В., Шукин Е.Р. Термофоретическое движение нагретых крупных аэрозольных частиц сферической формы // ПМТФ. 2016. Т. 57. № 2. С. 164.
10. Шукин Е.Р., Малай Н.В., Шулиманова З.Л., Уварова Л.А. О диффузионном испарении (сублимации) крупной аэрозольной частицы при значительных перепадах температуры в ее окрестности // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 561.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: ТТЛ, 1954.
12. Ханпель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
13. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
14. Malai N.V., Limanskaya A.V., Shchukin E.R. Solution of a Boundary Value Problem for the Navier–Stokes Equations Linearized with Respect to Velocity: Non-isothermal Flow of a Gaseous Medium Past a Uniformly Heated Sphere // J. Differential Equations. 2015. V. 51. № 10. P. 1319.
15. Acrivos A., Taylor T. Heat and Mass Transfer from Single Spheres in Stokes Flow // Phys. Fluids. 1962. V. 5. № 4. P. 387.
16. Найфэ А. Введение в методы возмущения. М.: Мир, 1984. 525 с.
17. Юшканов А.А., Савков С.А., Яламов Ю.И. О зависимости коэффициентов скольжения от модели межмолекулярного взаимодействия // ИФЖ. 1986. Т. 51. № 4. С. 686.
18. Яламов Ю.И., Поддоскин А.Б., Юшканов А.А. О граничных условиях при обтекании неоднородно нагретым газом сферической поверхности малой кривизны // ДАН СССР. 1980. Т. 237. № 2. С. 1047.

УДК 534.2

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА И ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА КОЛЕБАНИЙ КОАГУЛИРУЮЩЕЙ ГАЗОВЗВЕСИ В ВОЛНОВОМ ПОЛЕ АКУСТИЧЕСКОГО РЕЗОНАТОРА

© 2022 г. А. Л. Тукмаков^{1, *}, А. А. Ахунов²¹Институт механики и машиностроения – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного исследовательского центра КазНЦ РАН, Казань, Россия²Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

*E-mail: tukmakov@imm.knc.ru

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Анализируется влияние изменяющегося в процессе коагуляции фракционного состава газозвеси, заполняющей акустический резонатор, на характеристики колебаний несущей среды и дисперсных фракций при фиксированной частоте внешнего возбуждения. Продольные колебания в резонаторе создаются поршнем, перемещающимся по гармоническому закону с постоянной частотой и амплитудой. Изменение дисперсности фракций, происходящее в результате коагуляции, меняет резонансную частоту системы и характер колебаний при фиксированной частоте колебаний поршня. Динамика среды описывается системой уравнений движения полидисперсной газозвеси, включающей в себя несущую среду и несколько фракций частиц разного размера. Процесс коагуляции частиц описывается при помощи модели Смолуховского, учитывающей обмен массой, импульсом и энергией между фракциями при коалесценции. Показано, что в процессе колебаний газозвеси при первой собственной частоте для продольных колебаний несущей среды в резонаторе формируются разрывные колебания. Последующее перемещение дисперсной фазы в узлы стоячей волны поля скорости снижает амплитуду и меняет тип колебаний.

DOI: 10.31857/S0040364422050131

ВВЕДЕНИЕ

Изучение нестационарных волновых процессов, параметры которых зависят от изменяющегося в процессе колебаний состава дисперсной фазы, представляют интерес во многих современных промышленных технологиях. К ним относятся технологии сепарации паро- и газокапельных потоков, где используется разделение полидисперсной смеси на ряд фракций в зависимости от радиуса частиц [1, 2]. Подобные процессы происходят в системах кондиционирования воздуха летательных аппаратов [3]. Пожаробезопасность при гетерогенной детонации газокапельных сред зависит от дисперсности систем и их эволюции в ударно-волновых и детонационных процессах [4–6]. Актуальной задачей является процесс очистки газов от дисперсных сред, повышающих гидравлическое и термическое сопротивление проточной части каналов [7–9]. Изучение механизма влияния дисперсной фазы на движение среды и распространение акустических волн производится методами физического и численного эксперимента и усложняется за счет учета многофазности и полидисперсности газозвесей, нестационарности процессов межфазного взаимодействия и турбулентного характера движения сред [10, 11]. Так, в [4] динамика газокапельной смеси описывается в [4]

динамика газокапельной смеси описывается численно в трехмерной постановке на основе модели взаимопроникающих континуумов с монодисперсной капельной фазой. В [7] с помощью базовых моделей программного кода пакета Ansys Fluent исследуется структура парокапельной смеси во влажно-паровых отсеках турбомашин. В [9] газовая фаза описывается системой 3D RANS-уравнений с учетом обратного влияния частиц на процессы переноса в несущей фазе, а турбулентность газовой фазы рассчитывается по модели переноса рейнольдсовых напряжений с учетом влияния дисперсной фазы на турбулентные характеристики. В работе [11] рассматриваются численные и экспериментальные исследования поведения частиц в акустических полях применительно к задаче разделения фракций. В том числе рассматриваются работы, посвященные анализу осредненного движения в направлении узлов и пучностей стоячей волны скорости в акустическом резонаторе. В [2, 12] численно решалась система уравнений полидисперсной газозвеси и было установлено, что акустическое воздействие на парокапельный поток может привести к укрупнению капель за счет коагуляции, что повышает эффективность последующего разделения фаз в инерционных сепараторах.

Целью настоящей работы является анализ влияния изменения дисперсности коагулирующей полидисперсной газозвеси на характер продольных колебаний среды в акустическом резонаторе. Источником колебаний служит поршень, перемежающийся по гармоническому закону с фиксированной частотой и амплитудой. В процессе колебаний происходит коагуляция частиц, принадлежащих фракциям с относительным скоростным скольжением. В результате дисперсность газозвеси, площадь поверхности контакта фаз и диссипативность акустической системы меняются, что в свою очередь приводит к изменению характера колебаний при фиксированной частоте и амплитуде внешнего возбуждения. Дополнительным фактором является дрейф частиц дисперсной фазы в узлы и пучности стоячей волны поля скорости на резонансных частотах [13].

МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ МНОГОСКОРОСТНОЙ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ ГАЗОВЗВЕСИ

Для описания динамики смеси применяется эйлерова модель коагулирующей полидисперсной газозвеси [14–16]. В качестве несущей среды рассматривается воздух, движение которого описывается системой уравнений Навье–Стокса [2, 12]. Компоненты дисперсной фазы представляют собой фракции, в начальный момент времени состоящие из капель фиксированного размера. В декартовой системе координат в двумерном случае система имеет вид [12]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} &= 0, \quad \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 + p - \tau_{xx})}{\partial x} + \\ &+ \frac{\partial(\rho uv - \tau_{xy})}{\partial y} = -\sum_{i=1}^n F_{xi} + \alpha \frac{\partial p}{\partial x}, \\ \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho uv - \tau_{xy})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v^2 + p - \tau_{yy})}{\partial y} &= \\ &= -\sum_{i=1}^n F_{yi} + \alpha \frac{\partial p}{\partial y}, \\ \frac{\partial(e)}{\partial t} + \frac{\partial(u(e + p - \tau_{xx}) - v\tau_{xy} - \lambda \partial T / \partial x)}{\partial x} + \\ &+ \frac{\partial(v(e + p - \tau_{yy}) - u\tau_{xy} - \lambda \partial T / \partial y)}{\partial y} = \\ &= -\sum_{i=1}^n Q_i - \sum_{i=1}^n [F_{xi}|(u - u_i) + F_{yi}|(v - v_i)] + \\ &+ \alpha [\partial(\rho u) / \partial x + \partial(\rho v) / \partial y], \\ \tau_{xx} &= \mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} D \right), \quad \tau_{xy} = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \\ D &= \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \alpha = \sum_{i=1}^n \alpha_i, \quad e = I + 0.5\rho(u^2 + v^2), \end{aligned}$$

$$F_{xi} = \frac{3\alpha_i}{4} C_{di} \rho \sqrt{(u - u_i)^2 + (v - v_i)^2} (u - u_i) + \alpha_i \rho \frac{du}{dt} + \frac{1}{2} \alpha_i \rho \frac{d}{dt} (u - u_i),$$

$$F_{yi} = \frac{3\alpha_i}{4} C_{di} \rho \sqrt{(u - u_i)^2 + (v - v_i)^2} (v - v_i) + \alpha_i \rho \frac{dv}{dt} + \frac{1}{2} \alpha_i \rho \frac{d}{dt} (v - v_i),$$

$$C_{di} = C_{di}^0 \Psi(M_{i0}) \varphi(\alpha_i), \quad C_{di}^0 = \frac{24}{\text{Re}_{i0}} + \frac{4}{\text{Re}_{i0}^{0.5}} + 0.4,$$

$$\Psi(M_{i0}) = 1 + \exp\left(-\frac{0.427}{M_{i0}^{0.63}}\right), \quad \varphi(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^{-2.5},$$

$$\text{Re}_{i0} = \frac{2\rho r_i |\mathbf{V} - \mathbf{V}_i|}{\mu}, \quad M_{i0} = \frac{|\mathbf{V} - \mathbf{V}_i|}{c},$$

$$\text{Pr} = \frac{\gamma C_p \mu}{\lambda}, \quad Q_i = \frac{3\alpha_i \text{Nu}_i \lambda (T - T_i)}{2r_i^2}.$$

Здесь $\rho, u, v, u_i, v_i, e, \lambda, \mu$ – плотность несущей среды, составляющие скорости несущей среды и фракций дисперсной фазы, полная энергия, коэффициенты теплопроводности и вязкости несущей фазы; $\alpha = \sum \alpha_i$ – объемное содержание дисперсной фазы, получаемое суммированием объемных содержаний фракций. Составляющие сил межфазного взаимодействия и тепловой поток на границе частица i -фракции–газ F_{xi}, F_{yi}, Q_i определялись силами Архимеда, присоединенных масс, законами межфазного трения и теплообмена в квазистационарном приближении без учета влияния силы Бассэ [14–16]. В уравнение сохранения полной энергии для несущей фазы входит тепловой поток Q_i , возникающий вследствие теплообмена между газом и частицами i -фракции; число Нуссельта $\text{Nu}_i = 2r_i \alpha_T / \lambda$; r_i – радиус частицы i -й фракции; α_T – коэффициент теплопередачи на границе частица–газ; $I = RT / (\gamma - 1)$ – внутренняя энергия газа; R, γ – газовая постоянная, постоянная адиабаты; $T = p / \rho R$ – температура несущей среды.

Движение каждой дисперсной фракции описывается системой уравнений неразрывности для средней плотности, сохранения составляющих импульса и сохранения тепловой энергии, записанных с учетом обмена импульсом и энергией с несущей средой:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i u_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_i v_i)}{\partial y} = 0,$$

$$\frac{\partial(\rho_i u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i u_i^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_i u_i v_i)}{\partial y} = F_{xi} - \alpha_i \frac{\partial p}{\partial x},$$

$$\frac{\partial(\rho_i v_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i u_i v_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_i v_i^2)}{\partial y} = F_{yi} - \alpha_i \frac{\partial p}{\partial y},$$

$$\frac{\partial(e_i)}{\partial t} + \frac{\partial(e_i u_i)}{\partial x} + \frac{\partial(e_i v_i)}{\partial y} = \text{Nu}_i \frac{6\alpha_i}{(2r_i)^2} \lambda (T - T_i),$$

$$\rho_i = \alpha_i \rho_{i0}, \quad e_i = \rho_i C_{pi} T_i,$$

где $\alpha_i, \rho_i, e_i, T_i$ – объемное содержание, средняя плотность, тепловая энергия и температура дисперсной фазы; $C_{\rho i}, \rho_{i0}$ – теплоемкость и плотность вещества i -й дисперсной фракции. Число Нуссельта определялось при помощи известной аппроксимации, включающей относительные числа Маха M_{i0} , Рейнольдса Re_{i0} и Прандтля Pr :

$$Nu_i = 2 \exp(-M_{i0}) + 0.459 Re_{i0}^{0.55} Pr^{0.33},$$

$$0 \leq M_{i0} \leq 2, \quad 0 \leq Re_{i0} \leq 2 \times 10^5.$$

В качестве термического уравнения состояния для несущей среды использовалось уравнение состояния совершенного газа $p = \rho RT$.

МОДЕЛЬ КОАГУЛЯЦИИ ЧАСТИЦ

Изменения массы, концентрации, импульса и температуры частиц при столкновениях описывались моделью парных соударений Смолуховского, приведенной в работе [17]. Масса m_i частицы i -й фракции ($i = 2, \dots, N$) возрастает за счет поглощения частиц меньшего размера с массой m_j ($j = 1, \dots, i - 1$):

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{i-1} k_{ij} n_j m_j,$$

где $k_{ij} = \frac{\pi}{4} (d_i + d_j)^2 |\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i|$ – постоянная коагуляции для частиц фракций i, j с диаметрами $d_j < d_i$. Новое значение массы частиц i -й фракции в текущем узле конечно-разностной сетки позволяет определить новое значение радиуса частицы r_i . Уменьшение концентрации частиц j -х фракций вследствие поглощения их более крупными i -ми ($i = j + 1, j + 2, \dots, N$) описывается уравнением

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = -n_j \sum_{i=j+1}^N k_{ij} n_i, \quad (j = 1, \dots, N - 1).$$

Новое значение объемного содержания i -й фракции, изменившееся вследствие коагуляции, определяется как $\alpha_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 n_i$. Зная объемное содержание и физическую плотность вещества, находим среднюю плотность фракции, изменившуюся вследствие коагуляции $\rho_i = \alpha_i \rho_{i0}$. В свою очередь в начале каждого временного цикла вычислений определялись концентрации частиц i -й фракции по ее средней плотности и радиусу частиц. Слияние мелких капель с более крупными приводит к изменению скорости капель укрупнившейся фракции:

$$\frac{d\mathbf{V}_i}{d\tau} = \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^{i-1} k_{ij} (\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i) m_j n_j.$$

Температура частицы i -й фракции после коагуляции с частицами мелких фракций находится по соотношению

$$T = \frac{1}{Cm} \left(\sum_{j=1}^{i-1} k_{ij} n_j C_j m_j T_j + C_i m_i T_i \right),$$

где T_i, T, C_i, C, m_i, m – температура, удельная массовая теплоемкость и масса частицы i -й фракции до и после коагуляции. Зная новую температуру и среднюю плотность, находим тепловую энергию фракции, которая может измениться при коагуляции. Связанные с коагуляцией изменения средней плотности, скорости и температуры фракций дисперсной фазы учитывались на каждом временном шаге основного алгоритма.

МЕТОД РАСЧЕТА

Система уравнений движения двухфазной полидисперсной смеси записывалась в обобщенных подвижных координатах $\xi(x, y, t), \eta(x, y, t), t$ и решалась явным методом Мак-Кормака второго порядка со схемой нелинейной коррекции [2, 12, 18–20]. Так, для несущей среды шаги предиктор и корректор для вектора зависимых переменных \mathbf{q} в расчетных координатах (ξ, η) имеют вид

$$q_{j,k}^* = q_{j,k}^n - \frac{\Delta t}{\Delta \xi} (E_{j+1,k}^n - E_{j,k}^n) - \frac{\Delta t}{\Delta \eta} (F_{j,k+1}^n - F_{j,k}^n) - \Delta t H_{j,k}^n,$$

$$q_{j,k}^{n+1} = \frac{1}{2} (q_{j,k}^n + q_{j,k}^*) - \frac{\Delta t}{2\Delta \xi} (E_{j,k}^n - E_{j-1,k}^n) - \frac{\Delta t}{2\Delta \eta} (F_{j,k}^n - F_{j,k-1}^n) - \frac{\Delta t}{2} H_{j,k}^*,$$

$$q_{j,k}^n = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ e \end{bmatrix},$$

$$E_{j,k}^n = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} \xi_j \rho + \xi_x \rho u + \xi_y \rho v \\ \xi_x \rho u + \xi_x (\rho u^2 + p - \tau_{xx}) + \xi_y (\rho uv - \tau_{xy}) \\ \xi_x \rho v + \xi_x (\rho uv - \tau_{xy}) + \xi_y (\rho v^2 + p - \tau_{yy}) \\ \xi_x e + \xi_x (u(e + p - \tau_{xx}) - v\tau_{xy} - \lambda \partial T / \partial x) + \xi_y (v(e + p - \tau_{yy}) - u\tau_{xy} - \lambda \partial T / \partial y) \end{bmatrix},$$

$$F_{j,k}^n = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} \eta_x \rho + \eta_x \rho u + \eta_y \rho v \\ \eta_x \rho u + \eta_x (\rho u^2 + p - \tau_{xx}) + \eta_y (\rho uv - \tau_{xy}) \\ \eta_x \rho v + \eta_x (\rho uv - \tau_{xy}) + \eta_y (\rho v^2 + p - \tau_{yy}) \\ \eta_x e + \eta_x (u(e + p - \tau_{xx}) - v\tau_{xy} - \lambda \partial T / \partial x) + \eta_y (v(e + p - \tau_{yy}) - u\tau_{xy} - \lambda \partial T / \partial y) \end{bmatrix},$$

$$H_{j,k}^n = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} 0 \\ -\sum_{i=1}^n F_{xi} + \alpha \frac{\partial p}{\partial x} \\ -\sum_{i=1}^n F_{yi} + \alpha \frac{\partial p}{\partial y} \\ -\sum_{i=1}^n Q_i - \sum_{i=1}^n [|F_{xi}| (u - u_i) + |F_{yi}| (v - v_i)] + \alpha [\partial(\rho u) / \partial x + \partial(\rho v) / \partial y] \end{bmatrix}.$$

Здесь j, k – номера узлов конечно-разностной сетки вдоль осей ξ, η . Верхними индексами $n, *, n + 1$ обозначены векторы потоков на текущем, промежуточном и последующем временных слоях; $J = \xi_x \eta_y - \xi_y \eta_x = 1/(x_\xi y_\eta - x_\eta y_\xi)$ – якобиан перехода от физических координат (x, y) к расчетным (ξ, η) ; метрические коэффициенты определяются как $\xi_t = -x_t \xi_x - y_t \xi_y$, $\eta_t = -x_t \eta_x - y_t \eta_y$, $\xi_x = J y_\eta$, $\xi_y = -J x_\eta$, $\eta_x = -J y_\xi$, $\eta_y = J x_\xi$.

Аналогично записывались и решались системы уравнений для каждой дисперсной фракции.

Для получения устойчивого решения в алгоритм включен механизм подавления нефизических осцилляций, возникающих вследствие дисперсионной ошибки численного метода. Коррекция решения, найденного методом Мак-Кормака, осуществлялась с помощью схемы нелинейной коррекции, описанной в [20] применительно к векторам газодинамических функций в физических переменных $U = (\rho, u, v, E)^T$, после перехода на следующий временной слой при $t = t^{n+1}$.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Закрытый акустический резонатор представляет собой плоский канал длиной L и высотой d . Один конец канала закрыт, на другом располагается поршень. В начальный момент времени канал равномерно заполнен газозвесью из воздуха и дисперсных фракций, состоящих из сферических частиц с заданными радиусами. В расчетах предполагалось, что дисперсная фаза состоит из пяти дисперсных фракций с радиусами частиц $r_1 = 1, r_2 = 10, r_3 = 20, r_4 = 50, r_5 = 100$ мкм и плотностью вещества $\rho = 1000$ кг/м³. Число фракций в ансамбле выбиралось минимальным, так чтобы при сохранении эффектов, связанных с коагуляцией и возможным дроблением [21], был достижим длительный расчет по времени. Наименьший радиус частиц соответствовал равновесной с несущей средой по скорости и температуре фракции, а фракция с наибольшим радиусом обладала выраженным скоростным и температурным скольжением. Подобный диапазон радиусов капель образуется при распылении жидкостей форсунками, а также наблюдается в распределении твердых частиц, содержащихся в пылеугольном топливе и в дымовых газах угольных теплоэлектростанций. Фракции промежуточных размеров (10, 20 и 50 мкм) позволяют моделировать межфракционный перенос массы и описывать зависимость динамики системы от дисперсности с учетом возможных процессов дробления или коагуляции.

Объемное содержание каждой из фракций составляет $\alpha_i = 0.00001$. Акустические колебания создаются перемещающимся по гармоническому закону $x = A \sin(\omega t)$ вдоль продольной оси поршнем. Расчеты выполнялись при амплитуде колебаний поршня $A = 0.01$ м при первой собственной частоте продольных колебаний закрытой трубы

$v = c/(2L)$, где $c = (\gamma RT)^{1/2}$ – скорость звука в несущей среде, $\gamma = 1.4$ – постоянная адиабаты, $R = 287$ Дж/(кг К) – газовая постоянная воздуха, T – температура, К. При температуре газа $T = 300$ К первая собственная частота продольных колебаний столба воздуха в закрытой трубе длиной $L = 1$ м составляет $v \approx 174$ Гц, $\omega = 2\pi v \approx 1090$ с⁻¹.

В расчетах начальная плотность воздуха составляла $\rho = 1.29$ кг/м³. Начальная температура частиц всех фракций $T_i = 300$ К, теплоемкость $C_p = 4200$ Дж/(кг К). На стенках резонатора для составляющих скорости несущей фазы и дисперсных фракций ставились условия прилипания. Для всех остальных газодинамических функций, в том числе на поверхности поршня и на закрытом конце канала, задавались однородные граничные условия второго рода. При $t > 0$ начинался процесс гармонических колебаний поршня, создающих колебания в резонаторе. Колебания сопровождались изменением дисперсности и динамических свойств системы вследствие коагуляции.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1а представлена временная зависимость осевой составляющей скорости несущей среды. На начальном временном интервале огибающая сигнала содержит биения, частота которых составляет приблизительно $v_6 = 22$ Гц. Причиной биений является взаимодействие фиксированной частоты колебаний поршня и первой собственной частоты продольных колебаний столба газозвеси, которые генерируются в канале. Поскольку частота колебаний поршня выбрана равной первой собственной частоте продольных колебаний несущей среды, то она больше первой собственной частоты для столба газозвеси. Следовательно, частота колебаний поршня превышает резонансную частоту системы на частоту биений. Резонансная частота системы для начальных состава и дисперсности равна $v_p \approx v - v_6 = 152$ Гц.

На рис. 1б представлен фрагмент временной зависимости скорости несущей среды и фракций дисперсной фазы в точке $x = L/2$ на оси резонатора на начальном этапе, сопровождающемся биениями. Скорости движения газа и равновесной с ним фракции частиц с радиусом $r_1 = 1$ мкм близки. Колебания несущей среды и равновесной фракции слабонелинейные с малой несимметрией переднего и заднего фронтов. По мере увеличения радиуса частиц падает амплитуда колебаний скорости и нарастает фазовое запаздывание относительно несущей среды (рис. 1б). С течением времени в системе возникает резонанс, сопровождающийся ростом амплитуды колебаний скоростей газа и фракций (рис. 1а). Причина состоит в изменении дисперсности смеси: при коагуляции исчезают мелкодисперсные фракции, определяющие диссипацию в системе, уменьшается межфазная поверхность, снижается взаимодействие

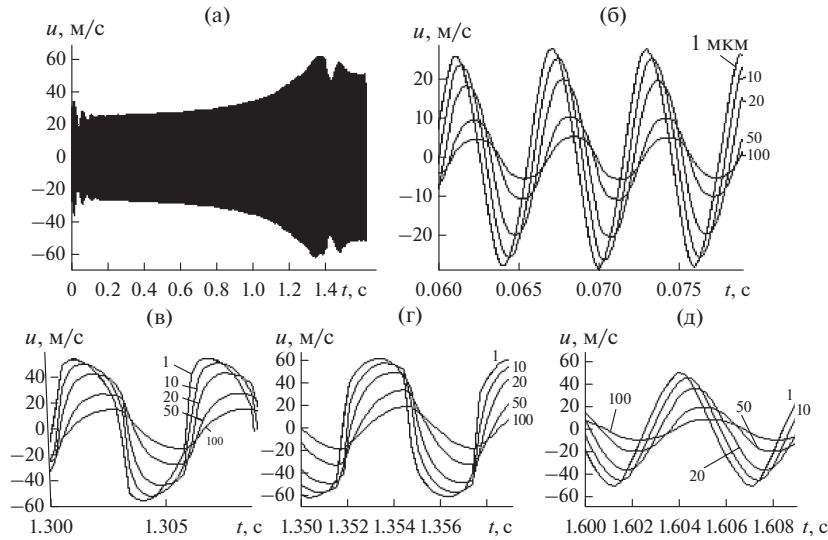


Рис. 1. Колебания осевой составляющей скорости несущей среды полидисперсной газозвеси с начальным фракционным составом (а); фрагменты колебаний в пучности стоячей волны скорости ($x = L/2, y = d/2$): на начальном участке (б); при приближении к резонансу (в); при наступлении резонанса (г); после прохождения резонанса (д).

фаз. В результате резонансные частоты газозвеси и несущей среды сближаются. На рис. 1в показан фрагмент временной зависимости скорости в точке ($x = L/2, y = d/2$) при приближении к резонансу. Колебания несущей среды и фракций носят нелинейный характер с близкими к разрывным передними фронтами для несущей среды и равновесной фракции. При наступлении резонанса увеличивается крутизна фронтов (рис. 1г). После прохождения резонанса колебания сохраняют значительную амплитуду, но перестают быть разрывными (рис. 1д).

На рис. 2а показано изменение во времени средней плотности фракций газозвеси на оси резонатора при $x = L/2$. В этой точке для чистого газа при первой собственной частоте располагаются узел плотности и давления и пучность осевой составляющей скорости. К моменту времени $t \approx 0.3$ с вследствие коагуляции исчезает равновесная мелкодисперсная донорская фракция.

Фракции с начальными радиусами $r_2 = 10$ и $r_3 = 20$ мкм исчерпываются при $t \approx 0.5$ с и при 0.9. Сопоставив результаты, приведенные на рис. 2а, 2б, можно отметить, что изменение средней плотности фракции частиц с начальным радиусом 20 мкм включает в себя стадию начального роста, в течение которой фракция играет роль акцептора, а радиус частиц фракции растет. В процессе роста средней плотности за счет поглощения частиц донорских фракций достигается ее максимум. Затем по мере исчерпания частиц-доноров с начальными радиусами 1 и 10 мкм фракция с начальным радиусом 20 мкм в свою очередь сама становится донором для частиц с начальными радиусами 50 и 100 мкм. При исчезновении в системе частиц с начальным радиусом 20 мкм донором становится фракция с начальным радиусом $r_4 = 50$ мкм. С этим связано последующее уменьшение ее средней плотности до $t \approx$

≈ 1.25 с (рис. 2а). Средняя плотность фракции частиц с начальным радиусом $r_5 = 100$ мкм в окрестности пучности скорости ($x \approx L/2$) при $t < 1.1$ с возрастает за счет захвата и коагуляции частиц меньших фракций. Причем при $t > 0.9$ с в системе остается лишь две фракции – с начальными радиусами 50 и 100 мкм, и вплоть до момента времени $t \approx 1.1$ с наблюдается баланс между уменьшением средней плотности фракции с $r_4 = 50$ мкм и ростом средней плотности фракции с $r_5 = 100$ мкм. Это значит, что дисперсность меняется за счет механизма коагуляции. В интервале времени $1.1 < t < 1.28$ с скорость роста средней плотности самой крупной фракции резко возрастает. При этом скорость уменьшения средней плотности следующей по размеру фракции $r_4 = 50$ мкм не увеличивается (рис. 2а). Следовательно, причиной роста средней плотности может быть только конвективный перенос крупной фракции под действием нелинейных волн с несимметричными фронтами [11, 13]. Оценка числа Вебера

$We = \frac{\rho_{\text{газ}} |\Delta V_{\text{отн}}|^2 d}{\sigma}$, принимающего в окрестности резонанса наибольшее значение для водяных капель самой крупной фракции (100 мкм), показывает, что оно приближается к критическому значению ($We_{\text{кр}} \approx 10$), характерному для распада капли по механизму тарельчатого типа [19], а при наступлении резонанса кратковременно превышает его, достигая $We \approx 15$. В результате можно предположить, что дробление крупных капель увеличит диссипацию и снизит амплитуду колебаний смеси в резонансе за счет появления мелкой фракции. На временном отрезке $1.1 < t < 1.28$ с частицы под действием нелинейных волн перемешаются к пучности скорости в точке $x = L/2$, в результате чего средняя плотность самой крупной фракции в окрестности этой точки возрастает. Затем при

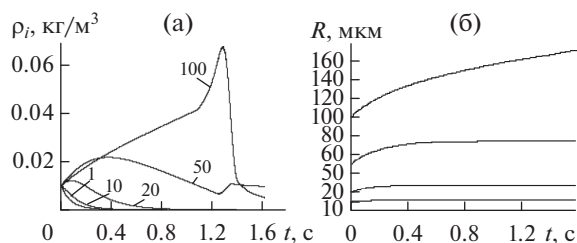


Рис. 2. Эволюция средних плотностей (а) и радиусов частиц фракций (б).

$t > 1.28$ с наблюдается снижение средней плотности фракции с $r_5 = 100$ мкм, что может происходить при движении частиц фракции по направлению от пучности стоячей волны поля скорости ($x = L/2$) к узлам ($x = 0, x = L$) под действием волн с разрывными фронтами за счет механизма “сгребания” частиц [14]. На рис. 3 приведено типичное распределение средней плотности дисперсной фазы-донора с начальным радиусом 20 мкм в момент времени $t = 1.34$ с.

Для фракций, являющихся донорами на протяжении всего процесса (1, 10, 20 мкм), распределения в различные моменты времени однотипны. Вблизи узлов стоячей волны поля скорости дисперсная фракция сохраняется, тогда как в остальной области резонатора, где колебания фракций происходят с достаточно большой амплитудой и скоростным скольжением, содержание ее мало (рис. 3). Фракция частиц с начальным радиусом 50 мкм становится единственным донором в системе при $t > 0.9$ с. К моменту времени $t = 1.43$ с пространственное распределение ее средней плотности становится типичным для фракции-донора: присутствие фракции вблизи $x = 0, x = L$ и низкое содержание в остальной области. Иначе ведет себя фракция с начальным радиусом частиц 100 мкм, являющаяся акцептором на протяжении всего процесса (рис. 4).

С нарастанием амплитуды колебаний (левее резонанса) распределение средней плотности фракции с $r_5 = 100$ мкм имеет максимум в окрестности пучности стоячей волны поля скорости за счет того, что скоростное скольжение фракций и скорость коагуляции там наибольшие (рис. 4а), а также вследствие дрейфа крупных частиц в пучность скорости под действием нелинейных колебаний с асимметрией переднего и заднего волновых фронтов [13]. Колебания происходят при первой собственной частоте для несущей среды, следовательно, пучность скорости располагается в окрестности точки $x = L/2$. В этом случае (при $x = L/2$) для первого линейного резонанса достигается наибольшая амплитуда колебаний, принимающих при большой амплитуде возбуждения разрывной характер (рис. 1г). Причем увеличивается крутизна как переднего, так и заднего волнового фронта. В то же время в окрестности точки $x = L/2$ располагается область с наибольшей концентрацией дисперсной фазы. Под действием нелинейных колебаний с близкими к разрывным фронтами происходит “сгребание” дисперсной фазы [14]

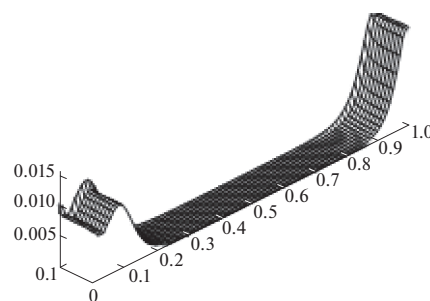


Рис. 3. Пространственное распределение средней плотности фракции с начальным радиусом 20 мкм в момент времени $t = 1.34$ с.

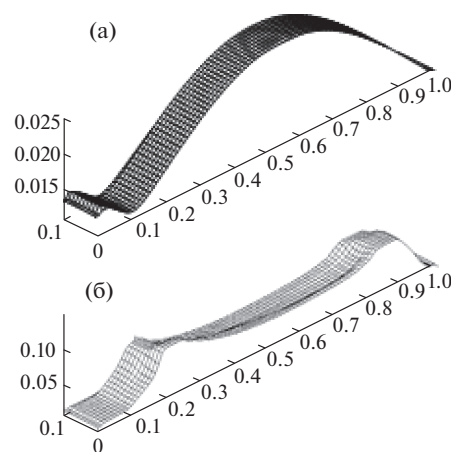


Рис. 4. Пространственные распределения средней плотности фракции с начальным радиусом 100 мкм в моменты времени: (а) – $t = 0.43$ с, (б) – 1.34.

и перемещение ее по направлению распространения волн, т.е. к узлам стоячей волны поля скорости при $x = 0$ и $x = L$. Данный процесс происходит при $t > 1.35$ с (рис. 1а) и сопровождается быстрым снижением средней плотности в окрестности точки $x = L/2$ с последующим ее нарастанием в окрестности узлов скорости ($x = 0, x = L$). В результате средняя плотность дисперсной фазы в окрестности узлов стоячей волны поля скорости возрастает (рис. 4б), увеличивается диссипация и меняются условия отражения, что снижает частоту резонанса. Колебания, сохраняя большую амплитуду, перестают быть разрывными (рис. 1д).

На рис. 5 показана зависимость плотности несущей среды от времени в пучности скорости. Сначала по мере роста средней плотности дисперсной фазы плотность несущей среды нарастает. Затем после снижения средней плотности дисперсной фазы в центральной части резонатора снижается и плотность несущей среды в окрестности $x = L/2$, приближаясь в среднем за период колебаний к начальному значению.

Таким образом, получено численное решение, описывающее динамику полидисперсной коагулирующей газовой смеси в нелинейном волновом поле акустического резонатора и показывающее, что характер колебаний при фиксированной частоте

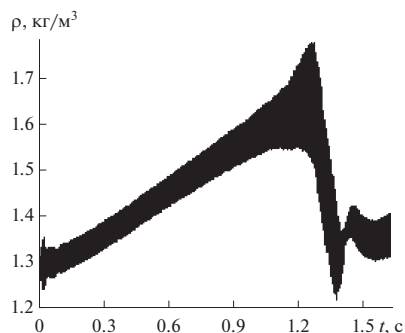


Рис. 5. Зависимость плотности газа от времени в точке $x = L/2, y = d/2$.

те возбуждения определяется меняющейся дисперсностью фракций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эволюция газодисперсной системы в акустическом резонаторе при возбуждении колебаний при первой собственной для несущей среды частоте приводит к росту концентрации самой крупной фракции в окрестности пучности стоячей волны поля скорости под действием коагуляции и вследствие дрейфа частиц в нелинейном волновом поле [13]. Уменьшение концентрации донорских фракций снижает диссипацию, что приводит к сближению первых собственных частот несущей среды и газозвеси с изменившимся составом. В результате происходит рост амплитуды колебаний, характер которых приближается к разрывным. Дальнейшая динамика системы связана с уменьшением средней плотности дисперсной фазы в окрестности пучности стоячей волны поля скорости за счет более равномерного пространственного распределения под действием интенсивных колебаний разрывного типа, перемещающих дисперсную фазу за счет эффекта “сгребания” [14] к узлам стоячей волны поля скорости при $x = 0, x = L$ (рис. 4б). В результате поглощения, вызванного ростом объемного содержания дисперсной фазы на концах резонатора, его “эффективная” длина увеличивается, что приводит к снижению резонансной частоты системы относительно фиксированной частоты внешнего возбуждения и к изменению типа колебаний, которые теряют разрывной характер (рис. 1д). Динамика газозвеси при наступлении резонанса в случае интенсивных колебаний может сопровождаться дроблением капель, что требует дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Страус В.* Промышленная очистка газов. Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 616 с.
2. *Тукмаков А.Л., Тонконог В.Г., Арсланова С.Н.* Волновая коагуляция полидисперсной газозвеси в технологии газификации и криостатирования сжиженного природного газа // Акуст. журн. 2016. Т. 62. № 1. С. 125.
3. *Семашко П.В., Зеленов С.Н., Шустов С.Е.* Выбор угла закрутки потока во влагоотделителе системы кондиционирования воздуха летательного аппара-

та // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 89.

4. *Беликов В.В., Семенов В.Н., Стародубцева Л.П., Фокин А.Л.* Моделирование трехмерной структуры детонационной волны в двухфазной газочапельной системе // Изв. РАН. Энергетика. 2009. № 3. С. 52.
5. *Гидасов В.Ю., Северина Н.С., Москаленко О.А.* Численное исследование влияния капель воды на структуру детонационной волны в водородо-воздушной горючей смеси // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 829.
6. *Федоров А.В., Фомин В.М., Гостеев Ю.А.* Динамика и воспламенение газозвесей: монография. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. 344 с.
7. *Гаврилов И.Ю., Попов В.В., Сорокин И.Ю., Тищенко В.А., Хомяков С.В.* Методика бесконтактного определения средних размеров эрозионно-опасных капель в полидисперсном влажно-паровом потоке // Теплоэнергетика. 2014. № 8. С. 39.
8. *Смирнова Н.А.* Создание новых устройств очистки вентиляционных выбросов от капельного аэрозоля // Вестник современных исследований. 2018. № 8.3(23). С. 306.
9. *Пахомов М.А., Терехов В.И.* Распределение концентрации частиц в газочапельном ограниченном закрученном потоке. Эйлера и лагранжевы подходы // ТВТ. 2020. Т. 58. № 6. С. 896.
10. *Ганиев Р.Ф., Кобаско Н.И. и др.* Колебательные явления в многофазных средах и их использование в технологии. Киев: Техника, 1980. 143 с.
11. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Осипов П.П., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р.* Волновая динамика газозвеси и отдельных частиц при резонансных колебаниях // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 443.
12. *Тукмаков А.Л., Тонконог В.Г., Тукмакова Н.А.* Нелинейный резонанс в акустической системе с коагулирующей газозвесью // Акуст. журн. 2017. Т. 63. № 5. С. 566.
13. *Тукмаков А.Л.* Зависимость механизма дрейфа твердой частицы в нелинейном волновом поле от ее постоянной времени и длительности прохождения волновых фронтов // ПМТФ. 2011. Т. 52. № 4. С. 106.
14. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. 336 с.
15. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 464 с.
16. *Кутушев А.Г.* Математическое моделирование волновых процессов в аэродисперсных и порошкообразных средах. СПб.: Недра, 2003. 283 с.
17. *Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.А.* Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Спр. В 5-ти т. Т. 1. Методы расчета АН СССР. М.: ВИНТИ, 1971. 267 с.
18. *Флетчер К.* Вычислительные методы в динамике жидкостей. Т. 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 552 с.
19. *Steger J.L.* Implicit Finite-Difference Simulation of Flow about Arbitrary Two-Dimensional Geometries // AIAA J. 1978. V. 16. № 7. P. 679.
20. *Жмакин А.И., Фурсенко А.А.* Об одной монотонной разностной схеме сквозного счета // ЖВМиМФ. 1980. Т. 20. № 4. С. 1021.
21. *Арефьев К.Ю., Воронцов А.В.* Моделирование процесса дробления и испарения капель не реагирующей жидкости в высокоэнтальпийных газодинамических потоках // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22. № 5. С. 609.

УДК 629.7.036

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ С УГЛЕРОДОМ ПРОКОКСОВАННОГО СЛОЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

© 2022 г. В. В. Мионов*, М. А. Толкач, В. В. Глевцев

ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша”, Москва, Россия

*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 09.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Предложен метод расчета доли окислительных компонентов из нагревающего потока, достигающих поверхности прококсованного слоя. Проведены оценки тепловых эффектов гомогенных реакций окисляющих компонентов из нагревающего потока (H_2O и CO_2) с активными компонентами продуктов пиролиза резиноподобной тепловой защиты (метана и этилена) и гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя теплозащитного покрытия. Установлено, что данные реакции сопровождаются значительным эндотермическим эффектом. Оценено влияние гомогенных реакций в пограничном слое на гетерогенные реакции с углеродом прококсованного слоя резиноподобного теплозащитного покрытия.

DOI: 10.31857/S004036442206014X

ВВЕДЕНИЕ

В качестве теплозащитных покрытий (ТЗП) в высокотемпературных энергоустановках, в том числе в ракетных двигателях твердого топлива [1–3], широко применяются резиноподобные теплозащитные материалы (ТЗМ). В процессе их работы под воздействием радиационного q_r и конвективного q_k тепловых потоков материалы ТЗП интенсивно прогреваются. Температура поверхности быстро возрастает и при достижении значений 500–600 К начинается процесс термического разложения исходного ТЗМ (рис. 1). Здесь ГПД – газообразные продукты деструкции ТЗП; СОК – силовая оболочка корпуса; C_i , C_v – концентрации активных компонентов соответственно из нагревающего потока (окислителя) и вдуваемого пиролизного газа (горючего); T , u – температура и скорость газового потока в пограничном слое; $\dot{m}_{\text{ПГ}}$ – массовый поток вдуваемых продуктов деструкции ТЗМ (пиролизных газов) с единицы поверхности кокса.

Зона разложения с переменной скоростью перемещается внутрь покрытия, а на поверхности образуется пористый коксовый остаток. Термическое разложение материалов сопровождается выделением газовых компонентов, таких как метан, этилен, водород, ацетилен, бензол, которые фильтруются через коксовый слой, вдуваются в газовый поток и при больших температурах также взаимодействуют с окисляющими компонентами в пограничном слое, главным образом с парами воды и углекислым газом из нагревающего потока (в

частности, содержащимися в продуктах сгорания твердых топлив в реактивных двигателях [1, 4]). Неизрасходованные в пограничном слое химически активные компоненты продуктов нагревающего потока могут достигать поверхности прококсованного слоя и вступать в реакции с углеродом кокса. В итоге коксовый слой разрушается на поверхности.

Большинство перечисленных процессов являются нестационарными и реализуются с поглощением тепла как внутри материала, так и в пограничном слое, а также на поверхности коксового слоя при его омывании нагревающим потоком.

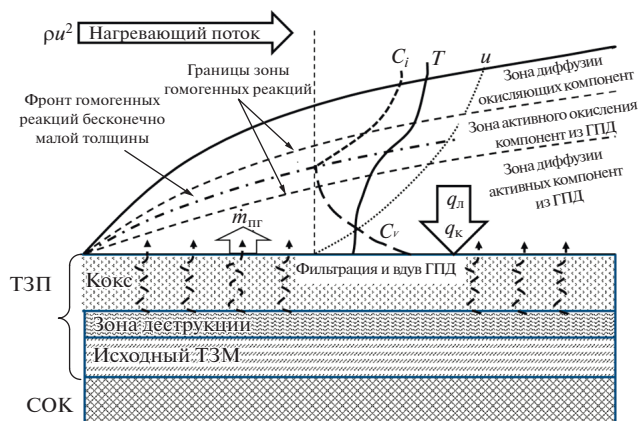


Рис. 1. Схема прогрева ТЗП и диффузионного окисления пиролизных газов в пограничном слое.

Задача о расчете турбулентного пограничного слоя при наличии гомогенного реагирования в пограничном слое и гетерогенного реагирования на поверхности ТЗП представляет значительный интерес [1, 5]. Данная задача возникает при определении скорости химического разрушения коксового остатка ТЗП при вдуве пиролизных газов, содержащих реакционно способные вещества.

Условия работы резиноподобных ТЗМ во многих высокотемпературных установках характеризуются относительно низкими значениями коэффициентов теплообмена $\alpha/C_p \leq 0.5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$, относительно высокими давлениями $P \geq 5.0 \text{ МПа}$, температурами нагревающего потока в пограничном слое до 3500 К и с преобладающим тепловым потоком к поверхности ТЗП за счет излучения [1]. Такие условия дают основание предполагать, что окислительные компоненты из нагревающего потока в значительной мере израсходуются при взаимодействии с вдуваемыми активными компонентами пиролизного газа, выделяемыми, как это подтверждено экспериментально [2], при термодеструкции ТЗП. В силу этого проникновение окислительных компонентов из нагревающего потока к поверхности коксового остатка, а следовательно, и разрушение прококсованного слоя на поверхности уменьшаются.

Описание гомогенного реагирования в пограничных слоях является весьма сложной задачей. Из-за большого числа газодинамических и тепловых параметров расчет пограничного слоя требует совместного решения динамической, тепловой и диффузионной задач. При этом необходимо учитывать переменность (в том числе и зависимость от температуры) теплофизических свойств, химическую кинетику, многокомпонентную диффузию и ряд других факторов. В таких условиях точное решение задачи становится проблематичным. В силу этого для анализа влияния химических реакций в пограничном слое часто используются упрощающие модели, наиболее распространенной из которых является диффузионная модель [5–7]. Схема, используемая при описании такой модели, показана на рис. 1.

Рассматриваемая схема диффузионной модели позволяет учесть гетерогенное реагирование на стенке за счет активных компонентов из нагревающего потока, оставшихся после гомогенных реакций внутри пограничного слоя.

Согласно схеме, реальное распределение концентраций реагирующих компонентов заменяется введением одного или нескольких “фронтов” химических реакций. Положение фронта определяется условием стехиометрического смешения потоков условных горючего и окислителя. В случае если плотность массового потока вдуваемых активных пиролизных газов (горючего) превышает стехиометрическое отношение, не израсходованная в зоне гомогенных реакций их доля диффундирует к границе пограничного слоя. При недо-

статочном для стехиометрического реагирования количестве вдуваемых газов неизрасходованная в зоне гомогенных реакций часть окисляющих компонентов из нагревающего потока диффундирует к поверхности прококсованного слоя ТЗП и может вступать в гетерогенные реакции с углеродом.

Целью настоящей работы являются определение доли окислительных компонентов из нагревающего потока, достигающих поверхности прококсованного слоя, и оценка тепловых эффектов, обусловленных химическим гомогенным реагированием в пограничном слое и гетерогенными реакциями с углеродом прококсованного слоя ТЗП на его поверхности.

Оценка влияния состава пиролизных газов на тепловые эффекты в пограничном слое проведена для двух основных составов пиролизного газа (продуктов деструкции ТЗП) [2]:

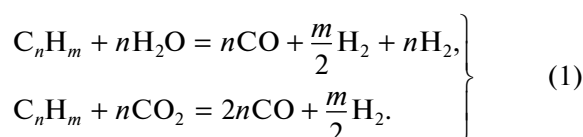
- 1) пиролизный газ состоит только из метана CH_4 ;
- 2) пиролизный газ в виде смеси метана CH_4 и этилена C_2H_4 с известными массовыми концентрациями.

В качестве активных окислительных компонентов нагревающего потока рассматриваются газообразные H_2O и CO_2 . Считается, что определяющими в уносе углеродных материалов являются химические реакции углерода с данными кислородсодержащими компонентами [1]. Такие компоненты присутствуют, например, в продуктах сгорания твердых ракетных топлив [1]. Концентрация активного кислорода в продуктах сгорания твердых топлив, незначительна [4].

С использованием предлагаемой методики соответствующие оценки могут быть проведены для любого окисляющего компонента. В книге [1] отмечается, что “...неоднозначно трактуется роль хлора, хлористого водорода (HCl) и других соединений хлора в термодинамических процессах с углеродом, характерных для высокотемпературных сред сложного химического состава. По некоторым свидетельствам соединения хлора пассивны во всем температурном диапазоне, вплоть до 3300–3500 К”. В других работах отмечается, что HCl , не принимая непосредственного участия в процессах химического взаимодействия (с углеродом), оказывает ингибирующее воздействие на другие реакции, в том числе и окислительные (с кислородсодержащими веществами). Результаты исследований показывают, что в температурном диапазоне до 2500 К ингибирующее влияние Cl и HCl на 5–15% уменьшает скорость реакций углеродных компонентов.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматривается решение частной задачи реакции окислительных компонентов из нагревающего потока H_2O и CO_2 со смесью активных пиролизных компонентов в виде газа C_nH_m в пограничном слое, т.е. учитываются следующие реакции:

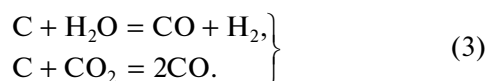


Стехиометрические коэффициенты ϑ_{vi} в этих реакциях i -го окисляющего компонента с химически активной долей вдуваемого газа определяются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{v,1} = \vartheta_{v,H_2O} &= n \frac{M_{H_2O}}{M_{C_n H_m}}, \\ \vartheta_{v,2} = \vartheta_{v,CO_2} &= n \frac{M_{CO_2}}{M_{C_n H_m}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где M – молекулярная масса соответствующего компонента.

Непрореагировавшие в пограничном слое окислительные компоненты из нагревающего потока достигают поверхности ТЗП и вступают с углеродом прококсованного слоя в следующие гетерогенные реакции:



Эти реакции протекают в тонком мономолекулярном слое, удерживаемом силами химической адсорбции [4]. Для реакций (3) стехиометрические коэффициенты определяются соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{c,1} = \vartheta_{c,H_2O} &= \frac{M_{H_2O}}{M_C}, \\ \vartheta_{c,2} = \vartheta_{c,CO_2} &= \frac{M_{CO_2}}{M_C} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Как в гомогенных с пиролизным газом (1), так и гетерогенных с коксовым остатком (3) реакциях образуются два компонента: CO и H₂. Далее полагается, что эти компоненты химически инертны.

Легко проверить, что отношение стехиометрических коэффициентов $\frac{\vartheta_{v,i}}{\vartheta_{c,i}}$ для всех i окисляющих

компонентов является константой, равной $n \frac{M_C}{M_{C_n H_m}}$.

Строгое определение одной из важных переменных гомогенного реагирования в пограничном слое – плотности массового потока вдуваемых с единицы поверхности ТЗП (кокса) активных пиролизных газов $\dot{m}_{\text{пр}}$ возможно при решении сопряженной задачи тепломассообмена в пограничном слое совместно с решением стефановской задачи теплопроводности с соответствующими граничными условиями [1]. Для оценок используется приближенное соотношение [1], подтвержденное в том числе результатами экспериментальных исследований [3]:

$$\dot{m}_{\text{пр}} = (1 - K) \rho_{\text{тзп}} \frac{\xi}{2\tau^{1/2}}. \quad (5)$$

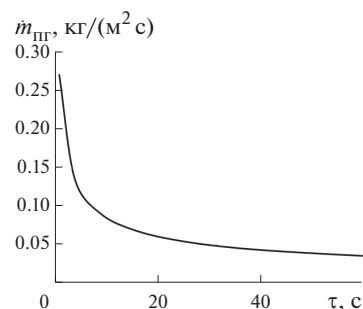


Рис. 2. Зависимость массового потока с единицы площади поверхности кокса вдуваемых в пограничный слой пиролизных газов от времени воздействия на ТЗП нагревающего потока.

Здесь K – коксовое число ТЗМ ($K = \rho_k / \rho_{\text{тзп}}$); ρ_k – плотность прококсованного слоя ТЗМ ($\text{кг}/\text{м}^3$); $\rho_{\text{тзп}}$ – плотность исходного ТЗМ ($\text{кг}/\text{м}^3$); ξ – экспериментальный коэффициент, определяющий глубину и скорость термической деструкции ($\text{м}/\text{с}^{1/2}$); τ – время воздействия нагревающего потока на ТЗП.

Для оценки $\dot{m}_{\text{пр}}$ взяты следующие значения: $K = 0,3$, $\rho_{\text{тзп}} = 1100 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\xi = 0,7 \times 10^{-3} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$ [1, 3]. В этом случае, согласно (5), получаем $\dot{m}_{\text{пр}} = 0,270/\tau^{1/2}$ ($\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$). Соответствующая зависимость плотности массового потока вдуваемых в пограничный слой пиролизных газов от времени прогрева теплозащитного материала показана на рис. 2. Достаточно интенсивный начальный вдув пиролизных газов в первые 10–15 с прогрева ТЗП резко ослабевает.

Для определения доли окисляющих компонентов, расходуемых во фронте гомогенных реакций в пограничном слое (рис. 1), воспользуемся соотношением, определяющим стехиометрическое количество (плотность массового потока) $\dot{m}_{\text{пр,ст}}$ пиролизного газа, необходимое для осуществления гомогенных реакций с расходом всех окисляющих компонентов, которые поступают из нагревающего потока в зону гомогенных реакций. В соответствии с законом Фика в приближении аналогии между процессами тепло- и массообмена для диффузионной модели реагирования в пограничном слое можно написать [1, 4, 6]

$$\dot{m}_{\text{пр,ст}} = \frac{\alpha}{c_p} B_{mv} (Le_i)^{0,7}, \quad (6)$$

$$B_{mv} = \sum_i \frac{C_{i,o}}{\vartheta_{v_{cm},i}}. \quad (7)$$

Здесь α/c_p – обобщенный коэффициент тепломассообмена; B_{mv} – окислительный потенциал по отношению к активному пиролизному газу; $\vartheta_{v_{cm},i}$ – стехиометрические коэффициенты для реакций пиролизного газа с i -й окисляющей компонентой из нагревающего потока (2); $C_{i,o}$ – массовая концентрация i -й окисляющей компоненты на границе пограничного слоя; Le_i – число

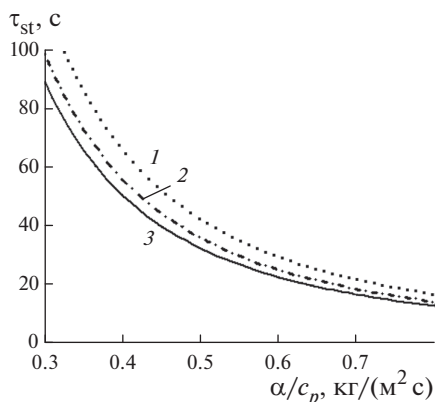


Рис. 3. Зависимости τ_{st} от обобщенного коэффициента теплообмена при $K = 0.3$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м/с}^{1/2}$ и различных значениях B_{mv} : 1 – 0.0833, 2 – 0.0904, 3 – 0.0952.

$$\tau_{st} = \left(\frac{\xi(1-K)\rho_{ТЗП}}{2 \frac{\alpha}{c_p} B_{mv}} \right)^2$$

Начиная с этого времени, происходит проникновение окисляющих компонентов к поверхности деструктирующегося покрытия. Зависимости τ_{st} от параметров ТЗП и условий теплообмена показана на рис. 3, 4. Расчеты проведены при следующих опорных значениях: $K = 0.3$, $\rho_{ТЗП} = 1100 \text{ кг/м}^3$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м/с}^{1/2}$, $\alpha/c_p = 0.7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$.

Диапазон изменения коэффициентов теплообмена α/c_p выбран, согласно данным [1, 6], для условий прогрева в высокотемпературных установках. Диапазон изменения коксового числа K принят для коксующихся резиноподобных материалов (0.3 – для эластичных и 0.8 – для армированных ТЗМ). Полученные результаты указывают на то, что время начала диффузионного режима разрушения прококсованного слоя существенным образом зависит от обобщенного коэффициента теплообмена α/c_p и коксового числа теплозащитного покрытия K . Для наиболее распространенных эластичных ТЗМ с коксовым числом $K \approx 0.3$ при условиях теплообмена с $\alpha/c_p \approx 0.7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ задержка в начале окисления прококсованного слоя составляет $\sim 20 \text{ с}$.

Льюиса (переменная поправка к аналогии между коэффициентами тепло- и массообмена [6]). Для многокомпонентной газовой смеси определение значения числа Льюиса является самостоятельной сложной задачей. Как принято в инженерной практике [4], полагается, что $Le_i = 1$.

При вдуве в пограничный слой активных пиролизных газов с плотностью массового потока $\dot{m}_{пг}$ (5), равным или больше $\dot{m}_{пг,ст}$ (6), все окисляющие компоненты из нагревающего потока израсходуются во фронте (рис. 1), а гетерогенные реакции с углеродом прококсованного слоя и соответствующие тепловые эффекты будут исключены.

Если $\dot{m}_{пг} < \dot{m}_{пг,ст}$, то поверхности прококсованного слоя будут достигать только не израсходованные (на реакции с активным пиролизным газом) в пограничном слое окисляющие компоненты. При $Le_i = 1$ и в предположении пропорционального $\dot{m}_{пг}$ расходования окисляющих компонентов получаем следующее соотношение для расчета расхода массы окисленного углерода \dot{m}_C ($\text{кг/(м}^2 \text{ с)}$) с единицы поверхности прококсованного слоя:

$$\dot{m}_C = \frac{\alpha}{c_p} P B_{mC}, \quad B_{mC} = \sum_i \frac{C_{i,0}}{\vartheta_{c,i}}, \quad (8)$$

$$P = 1 - (\dot{m}_{пг} / \dot{m}_{пг,ст}), \quad (9)$$

где B_{mC} – окислительный потенциал нагревающего потока по отношению к углероду прококсованного слоя ТЗП [6] при вдуве инертного пиролизного газа; P – поправка на изменение B_{mC} из-за уменьшения количества окисляющих компонентов в результате гомогенных реакций в пограничном слое (при вдуве активного пиролизного газа); $\vartheta_{c,i}$ – стехиометрические коэффициенты для реакций углерода прококсованного слоя с i -й окисляющей компонентой из нагревающего потока (4). Если $\dot{m}_{пг} > \dot{m}_{пг,ст}$ то $P = 0$.

Используя (5) и (6), определяем время прогрева ТЗП τ_{st} , при котором $\dot{m}_{пг,ст} = \dot{m}_{пг}$:

Согласно данным рис. 4, чем меньше коксовое число, тем более сильное влияние на время начала уноса прококсованного слоя оказывает величина окислительного потенциала гомогенных реакций B_{mv} . Из результатов расчетов (рис. 3, 4) также следует, что увеличение окислительного потенциала гомогенных реакций B_{mv} на $\sim 15\%$ приводит к уменьшению времени τ_{st} начала гетерогенных реакций на поверхности прококсованного слоя на $\sim 25\text{--}30\%$, т.е. к более раннему наступлению разрушения прококсованного слоя.

Рассмотрим изменение поправки P (9), определяющей снижение окислительного потенциала активных компонентов из нагревающего потока в отношении углерода прококсованного слоя B_{mC} , обусловленное расходом окисляющих компонентов на гомогенные реакции в пограничном слое. На рис. 5 приведена зависимость P от времени прогрева ТЗП. Расчеты выполнены при следующих значениях: $K = 0.3$, $\rho_{ТЗП} = 1100 \text{ кг/м}^3$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м/с}^{1/2}$.

Окислительный потенциал по отношению к пиролизным газам в виде смеси CH_4 и C_2H_4 принят равным $B_{mv} = 0.0904$ (оценки величин окислительных потенциалов приведены ниже).

Результаты расчетов (рис. 3, 5) указывают на то, что чем выше обобщенный коэффициент теплообмена, тем раньше начинается проникновение окисляющих компонентов к поверхности прококсованного слоя и его химическое разрушение.

Обратимся теперь к тепловым эффектам рассмотренных выше гомогенных (1) и гетерогенных (3) реакций. Теплота любой реакции (даже пока

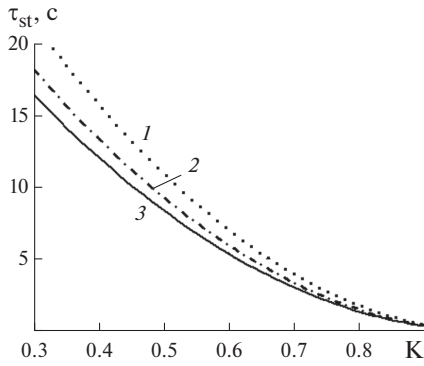


Рис. 4. Зависимости τ_{st} от коксового числа ТЗП при $\alpha/c_p = 0.7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$ и различных значениях B_{mv} : 1 – 0.0833, 2 – 0.0904, 3 – 0.0952.

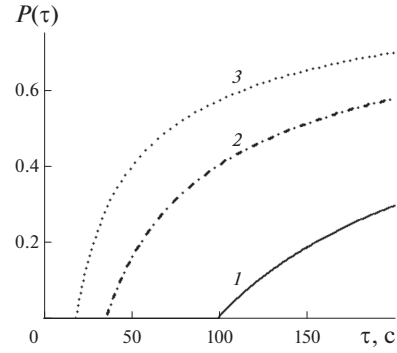


Рис. 5. Зависимости поправки к окислительному потенциалу относительно углерода кокса от времени воздействия нагревающего потока на ТЗП при различных условиях массообмена: 1 – $\alpha/c_p = 0.3 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$, 2 – 0.5, 3 – 0.7.

не осуществленной на практике) может быть вычислена как разность между суммой полных энтальпий всех реагентов и суммой полных энтальпий продуктов реакции [8]. Тогда для вычисления теплового эффекта с пиролизными активными газами и углеродом коксового остатка используем соотношения, следующие из уравнений (1) и (3):

а) H_2O и CO_2 с пиролизными активными газами (1)

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O},w}^v &= H_{v,w} + \vartheta_{v,1} H_{\text{H}_2\text{O},w} - \\ &- n \frac{M_{\text{CO}}}{M_v} H_{\text{CO},w} - \left(n + \frac{m}{2}\right) \frac{M_{\text{H}_2}}{M_v} H_{\text{H}_2,w}, \\ Q_{\text{CO}_2,w}^v &= H_{v,w} + \vartheta_{v,2} H_{\text{CO}_2,w} - \\ &- 2n \frac{M_{\text{CO}}}{M_v} H_{\text{CO},w} - \frac{m}{2} \frac{M_{\text{H}_2}}{M_v} H_{\text{H}_2,w}; \end{aligned} \right\} (10)$$

б) H_2O и CO_2 с углеродом коксового остатка (3)

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O},w}^c &= H_{c,w} + \vartheta_{c,1} H_{\text{H}_2\text{O},w} - \\ &- \frac{M_{\text{CO}}}{M_c} H_{\text{CO},w} - \frac{M_{\text{H}_2}}{M_c} H_{\text{H}_2,w}, \\ Q_{\text{CO}_2,w}^c &= H_{c,w} + \vartheta_{c,2} H_{\text{CO}_2,w} - 2 \frac{M_{\text{CO}}}{M_c} H_{\text{CO},w} \end{aligned} \right\} (11)$$

Здесь $Q_{i,w}^v$ и $Q_{i,w}^c$ – тепловые эффекты при реагировании единицы массы вдуваемого газа и единицы массы углерода прококсованного слоя ТЗП с соответствующими i -ми (H_2O и CO_2) химически активными компонентами набегающего потока; $H_{v,w}$ – полная энтальпия пиролизного газа при рассматриваемой температуре, Дж/кг; $H_{c,w}$ – полная энтальпия углерода прококсованного слоя, Дж/кг; $H_{i,w}$ – полная энтальпия i окислительных компонентов (H_2O и CO_2), Дж/кг; $H_{\text{CO},w}$, $H_{\text{H}_2,w}$ – полная энтальпия продуктов реакций (CO и H_2) в пограничном слое и на поверхности кокса, Дж/кг; все значения энтальпий взяты при рассматриваемой температуре.

Индексы v и c в уравнениях указывают на пиролизный газ и углерод прококсованного слоя.

Как известно, полная энтальпия вещества при температуре T определяется соотношением [9, 10]

$$\tilde{H}_T^0 = H_f^0 + (H_T^0 - H_{T_0}^0), \quad (12)$$

где H_f^0 – стандартный тепловой эффект образования вещества из элементов при T_0 и P_0 ; H_T^0 , $H_{T_0}^0$ – энтальпии рассматриваемого вещества при температурах T и T_0 соответственно.

Рассмотрим соотношения для смеси $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$. В этом случае смесь определяется условной формулой $\text{C}_{n_{\text{см}}} \text{H}_{m_{\text{см}}}$. В этом случае для реакций смеси с H_2O справедливо следующее аналогичное (10) соотношение:

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O},w}^{v_{\text{см}}} &= H_{v_{\text{см}},w} + \vartheta_{v_{\text{см}},1} H_{\text{H}_2\text{O},w} - \\ &- \frac{n_{\text{см}}}{M_{v_{\text{см}}}} M_{\text{CO}} H_{\text{CO},w} - \frac{\left(n_{\text{см}} + \frac{m_{\text{см}}}{2}\right)}{M_{v_{\text{см}}}} M_{\text{H}_2} H_{\text{H}_2,w}, \end{aligned} \right\} (13)$$

где $H_{v_{\text{см}},w}$ – полная энтальпия смеси пиролизного газа, Дж/кг; $M_{v_{\text{см}}}$ – молекулярная масса смеси; $\vartheta_{v_{\text{см}},1}$ – стехиометрический коэффициент в реакции смеси пиролизного газа $\text{C}_{n_{\text{см}}} \text{H}_{m_{\text{см}}}$ с H_2O .

Далее полагаем, что для каждой из i окисляющих компонентов справедливо

$$Q_{i,w}^{v_{\text{см}}} = g_{v_1} Q_{i,w}^{v_1} + g_{v_2} Q_{i,w}^{v_2},$$

где g_{v_1} , g_{v_2} – массовые доли CH_4 и C_2H_4 в смеси пиролизного газа, т.е. индексы v_1 и v_2 указывают соответственно на метан и этилен.

Соотношения для вычисления $n_{\text{см}}$ и $m_{\text{см}}$ в условной формуле смеси $\text{C}_{n_{\text{см}}} \text{H}_{m_{\text{см}}}$ могут быть получены, например, из первого уравнения (10). Используя это уравнение для метана и этилена и умножая соответственно на g_{v_1} и g_{v_2} , получаем два соотношения:

$$\begin{aligned}
g_{v_1} Q_{H_2O,w}^{v_1} &= g_{v_1} H_{v_1,w} + g_{v_1} \vartheta_{v_1,1} H_{H_2O,w} - \\
&- g_{v_1} n_1 \frac{M_{CO}}{M_{v_1}} H_{CO,w} - g_{v_1} \left(n_1 + \frac{m_1}{2} \right) \frac{M_{H_2}}{M_{v_1}} H_{H_2,w}, \\
g_{v_2} Q_{H_2O,w}^{v_2} &= g_{v_2} H_{v_2,w} + g_{v_2} \vartheta_{v_2,1} H_{H_2O,w} - \\
&- g_{v_2} n_2 \frac{M_{CO}}{M_{v_2}} H_{CO,w} - g_{v_2} \left(n_2 + \frac{m_2}{2} \right) \frac{M_{H_2}}{M_{v_2}} H_{H_2,w}.
\end{aligned}$$

Сложение данных выражений дает выражение уравнение для смеси метана с этиленом

$$\begin{aligned}
Q_{H_2O,w}^{v_{cm}} &= (g_{v_1} H_{v_1,w} + g_{v_2} H_{v_2,w}) + \\
&+ (g_{v_1} \vartheta_{v_1,1} + g_{v_2} \vartheta_{v_2,1}) H_{H_2O,w} - \\
&- \left(\frac{g_{v_1} n_1}{M_{v_1}} + \frac{g_{v_2} n_2}{M_{v_2}} \right) M_{CO} H_{CO,w} - \\
&- \left[g_{v_1} \frac{\left(n_1 + \frac{m_1}{2} \right)}{M_{v_1}} + g_{v_2} \frac{\left(n_2 + \frac{m_2}{2} \right)}{M_{v_2}} \right] M_{H_2} H_{H_2,w}.
\end{aligned} \quad (14)$$

Здесь n_1, n_2 – количество атомов углерода в молекулах метана и этилена; m_1, m_2 – количество атомов водорода в молекулах метана и этилена.

Из сопоставления (13) и (14) следуют соотношения для вычисления полной энтальпии смеси

$$H_{v_{cm},w} = (g_{v_1} H_{v_1,w} + g_{v_2} H_{v_2,w})$$

и стехиометрического коэффициента для смеси пиролизных газов с i -м окисляющим компонентом ($i = 1$ для H_2O , $i = 2$ для CO_2)

$$\begin{aligned}
\vartheta_{v_{cm},i} &= (g_{v_1} \vartheta_{v_1,i} + g_{v_2} \vartheta_{v_2,i}), \\
\vartheta_{v_j,i} &= n_{v_j} \frac{M_i}{M_{v_j}}, \quad j = 1, 2.
\end{aligned}$$

Индекс $j = 1$ соответствует метану и $j = 2$ – этилену C_2H_4 .

После несложных преобразований из (13) и (14) можно получить следующие соотношения для вычисления n_{cm} и m_{cm} для двухкомпонентной смеси:

$$n_{cm} = \left(\frac{g_{v_1}}{M_{v_1}} n_1 + \frac{g_{v_2}}{M_{v_2}} n_2 \right) M_{v_{cm}}, \quad (15)$$

$$m_{cm} = \left(\frac{g_{v_1}}{M_{v_1}} m_1 + \frac{g_{v_2}}{M_{v_2}} m_2 \right) M_{v_{cm}}, \quad (16)$$

где $M_{v_{cm}}$ – условная молекулярная масса смеси.

Аналогичные (15), (16) соотношения для вычисления n_{cm} и m_{cm} используются в [11].

После соответствующих вычислений удельная формула смеси пиролизных газов при $M_{v_{cm}} = 1$ г/моль может быть представлена в виде $C_{0.0658}H_{0.2096}$. Для $M_{v_{cm}} = 100$ г/моль удельная формула представляется в виде $C_{6.58}H_{20.96}$, т.е. $n_{cm} = 6.58$, $m_{cm} = 20.96$.

С учетом концентрации $C_{i,o}$ активных компонентов в нагреваемом потоке на границе пограничного слоя суммарное количество тепла, выделяемого (поглощаемого) при диффузионном ре-

жиге реагирования для гомогенных и гетерогенных реакций, определяется по соотношениям

$$Q_{\Sigma}^v = \sum_i \frac{Q_{i,w}^v C_{i,o}}{\vartheta_{v,i}}, \quad Q_{\Sigma}^c = \sum_i \frac{Q_{i,w}^c C_{i,o}}{\vartheta_{c,i}}, \quad (17)$$

где $\vartheta_{v,i}$, $\vartheta_{c,i}$ – стехиометрические коэффициенты в реакции i -го компонента с химически активной долей вдуваемого газа (2) и углеродом коксового остатка (4); $Q_{i,w}^v$, $Q_{i,w}^c$ – тепловые эффекты при реагировании единицы массы химически активного вдуваемого газа и единицы массы углерода коксового остатка с i -м компонентом нагревающего потока при $T = T_w$.

Соотношение (17) справедливо в предположении вдува химически инертных пиролизных газов.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА

В качестве химически активных компонентов потока нагревающего газа, реагирующих со вдуваемым газом и с коксом ТЗП, рассматриваются продукты сгорания одного из твердых топлив с массовой концентрацией активных компонентов H_2O и CO_2 в продуктах сгорания [4]: $C_{H_2O} = 0.0985$, $C_{CO_2} = 0.0198$.

Максимальные массовые концентрации компонентов в случае смеси пиролизных газов при высоких температурах (1500–3200 К) приняты равными [2]

$$g_{v_1} = 0.6235(C_2H_4), \quad g_{v_2} = 0.3765(C_2H_4).$$

С использованием соотношений (7), (8) вычислены окислительные потенциалы B_{mC} и B_{mv} : по отношению к углероду $B_{mC} = 0.0713$; по отношению к пиролизному газу, состоящему из CH_4 , $B_{mv} = 0.0952$; по отношению к пиролизному газу, состоящему из C_2H_4 , $B_{mv} = 0.0833$; по отношению к пиролизному газу в виде смеси CH_4 и C_2H_4 с приведенными выше массовыми долями $B_{mv} = 0.0904$.

Необходимые для расчета полных энтальпий (12) исходные данные приведены в табл. 1, 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Вычисленные согласно (12) на основании данных табл. 1, 2 значения полных энтальпий веществ \widetilde{H}_T^0 , участвующих в реакциях, приведены в табл. 3.

С использованием соотношений (10), (11) выполнены расчеты тепловых эффектов гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя и гомогенных реакций в пограничном слое. Для оценки влияния состава вдуваемых газов на величины тепловых эффектов при гомогенных реакциях проведены расчеты для двух составов пиролизного газа: состоящего только из метана (CH_4) и из метана с этиленом ($CH_4 + C_2H_4$).

Результаты расчетов для пиролизного газа, состоящего только из GH_4 , приведены в табл. 4.

Таблица 1. Молекулярная масса M и стандартные тепловые эффекты образования компонентов H_f^0 [9]

Вещество	$M, 10^{-3}$ кг/моль	$H_f^0, \text{кДж/моль}$
CH ₄	16	-66.63
C ₂ H ₄	28	60.92
H ₂ O(г)	18	-238.91
CO ₂	44	-393.14
CO	28	-113.81
H ₂	2	0
C(ТВ)	12	0

В табл. 5 приведены результаты расчетов тепловых эффектов гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя и гомогенных реакций в пограничном слое для пиролизного газа, состояще-

го CH₄ (0.6235) + C₂H₄ (0.3765), в скобках указана массовая концентрация газа в смеси. Использовались соотношения (14), (15)–(17).

Результаты расчетов показывают (табл. 4, 5), что отношение тепловых эффектов гомогенных реакций с пиролизными газами к тепловым эффектам гетерогенных реакций с углеродом на поверхности прококсованного слоя $\left(\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C}\right)$ практически не зависит от температуры T_w и существенно меняется при изменении состава вдвухаемого пи-

ролизного газа (для чистого метана $\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C} \approx 1.6$, а для смеси метана и этилена $\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C} \approx 1.3$).

Таблица 2. Разность энтальпий веществ $(H_T^0 - H_{T_0}^0)$ (12) при различных температурах [9]

Вещество	$H_T^0 - H_{T_0}^0, \text{кДж/моль}$		
	$T = 1500 \text{ К}$	$T = 2500 \text{ К}$	$T = 3200 \text{ К}$
CH ₄	90.26	190.94	269.33
C ₂ H ₄	112.62	230.43	317.99
H ₂ O(г)	58.22	109.63	149.23
CO ₂	71.09	131.32	174.68
CO	47.52	83.69	109.65
H ₂	44.76	78.96	104.66
C(ТВ)	24.37	49.31	68.27

Таблица 3. Полные энтальпии веществ \tilde{H}_T^0 при нескольких температурах

Вещество	\tilde{H}_T^0					
	$T = 1500 \text{ К}$		$T = 2500 \text{ К}$		$T = 3200 \text{ К}$	
	кДж/моль	кДж/кг	кДж/моль	кДж/кг	кДж/моль	кДж/кг
CH ₄	23.63	1476	124.31	7769	202.69	12668
C ₂ H ₄	172.91	6197	291.35	10405	378.91	13532
H ₂ O(г)	-180.69	-10038	-129.28	-7182	-89.68	-4982
CO ₂	-322.06	-7319	-261.84	-5950	-218.46	-4965
CO	-66.296	-2367	-30.13	-1075	-4.16	-148
H ₂	44.76	22378	78.96	39481	104.66	52330
C(ТВ)	24.37	2030	49.31	4108	68.275	5689

Таблица 4. Результаты расчетов для реакций с пиролизным газом CH₄

$T_w, \text{К}$	$H_{0,0} - H_{0,w}, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{CO}_2,w}^C, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^C, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{CO}_2,w}^V, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^V, \text{кДж/кг}$	$Q_{\Sigma}^V, \text{кДж/кг}$	$Q_{\Sigma}^C, \text{кДж/кг}$	$\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C}$
1500	3950	-13713	-11230	-15962	-14066	-1347	-811	1.661
2500	1790	-12659	-10741	-14701	-13287	-1269	-773	1.641
3200	30	-11792	-10135	-13549	-12301	-1174	-728	1.612
ϑ		3.7	1.5	2.75	1.125			

Примечание. $(H_{0,0} - H_{0,w})$ – перепад энтальпий по толщине пограничного слоя в отсутствие гомогенных реакций.

Таблица 5. Результаты расчетов для смеси пиролизных газов CH_4 (0.6235) + C_2H_4 (0.3765)

T_w , К	$H_{0,0} - H_{0,w}$, кДж/кг	$Q_{\text{CO}_2,w}^C$, кДж/кг	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^C$, кДж/кг	$Q_{\text{CO}_2,w}^V$, кДж/кг	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^V$, кДж/кг	Q_{Σ}^V , кДж/кг	Q_{Σ}^C , кДж/кг	$\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C}$
1500	3950	-13713	-11230	-13915	-11931	-1090	-811	1.344
2500	1790	-12659	-10741	-12794	-11249	-1029	-773	1.33
3200	30	-11792	-10135	-11823	-10501	-957	-728	1.31
$\vartheta_{v_{cm},i}$	—	—	—	2.89	1.185	—	—	—

Отметим, что величины тепловых эффектов при расчетах, выполненных для условных формул $C_{6.58}H_{20.96}$ (т.е. при $n_{cm} = 6.58$, $m_{cm} = 20.96$, $M_{v_{cm}} = 100$ г/моль) и для $M_{v_{cm}} = 50$ г/моль, $C_{3.29}H_{10.48}$ ($n_{cm} = 3.29$, $m_{cm} = 10.48$) практически совпали, что подтверждает возможность проведения расчетов с использованием формул (15), (16).

Как следует из уравнений (13), (15), (16), значения тепловых эффектов от условной молекулярной массы не зависят. Из сравнения приведенных в табл. 4 и 5 результатов расчетов следует, что замена активного пиролизного газа в виде CH_4 на смесь ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$) приводит к уменьшению эндотермического эффекта на 18–20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод и выполнены оценки влияния гомогенных реакций в пограничном слое на время, с которого начинается унос углерода прококсованного слоя тепловой защиты. Задержка в наступлении уноса прококсованного слоя может достигать 20 с и более с начала прогрева ТЗП (в зависимости от количества вдуваемых в пограничный слой активных пиролизных газов, обобщенного коэффициента тепломассообмена и окислительного потенциала по отношению к пиролизным газам).

Предложена поправка к окислительному потенциалу углерода прококсованного слоя, обусловленная гомогенными реакциями в пограничном слое. Установлена существенная зависимость поправки от обобщенного коэффициента тепломассообмена: чем выше обобщенный коэффициент тепломассообмена, тем раньше начинается проникновение окисляющих компонентов к поверхности прококсованного слоя.

Предложен метод и выполнены оценки тепловых эффектов гомогенных и гетерогенных реакций в пограничном слое. Из полученных расчетных данных следует, что реакции окисляющих компонентов из нагревающего потока как с активным пиролизным газом, так и с углеродом коксового остатка сопровождаются значительным эндотермическим эффектом. Величина тепловых эффектов составляет от ~800 до ~1300 кДж/кг и оказывается сопоставимой с перепадом энтальпий в пограничном слое ($H_{0,0} - H_{0,w}$) в условиях отсутствия гомогенных химических реакций. При этом вели-

чина тепловых эффектов существенно зависит от состава пиролизных газов. Так, для рассмотренных составов газа (чистого CH_4 и смеси $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$) различие в тепловых эффектах составляет ~20%.

Полученные результаты указывают на необходимость учета времени начала окисления углерода прококсованного слоя и тепловых эффектов реакций с пиролизными газами и твердым коксовым остатком при решении соответствующих задач теплопроводности с определением скорости прогрева и разрушения (уноса с поверхности) тепловой защиты из коксующихся резиноподобных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губерт А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
2. Миронов В.В., Толкач М.А. Состав и свойства газообразных продуктов деструкции резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 747.
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. Шишков А.А., Панин С.Д., Румянцев Б.В. Рабочие процессы в ракетных двигателях на твердом топливе. Спр. М.: Машиностроение, 1989. 240 с.
5. Волчков Э.П., Терехов В.И., Терехов В.В. Структура течения, тепло- и массоперенос в пограничных слоях со вдувом химически реагирующих веществ (обзор) // ФГВ. 2004. Т. 40. № 1. С. 3.
6. Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками / Под ред. Зуева В.С. М.: Машиностроение, 1975. 224 с.
7. Лукашов В.В., Терехов В.В., Ханьялич К. Теплообмен в пограничном слое на проницаемой пластине при вдуве и горении // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 6. С. 705.
8. Мануйлов А.В., Родионов В.И. Основы химии. Интернет-учебник / Новосибирск. гос. ун-т. М.: Центрполиграф, 2018. 416 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. В 4-х т. / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978.
10. Духанин Г.П., Козловцев В.А. Термодинамические расчеты химических реакций. Учеб. пособ. Волгоград: Волгоградск. гос. техн. ун-т, 2010. 96 с.
11. Кудрявцев В.М. Теория и расчет жидкостных ракетных двигателей. В 2-х т. Т. 2. М.: Высшая школа, 1993.

УДК 66.092-977

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК CH_4 , H_2 , Ar, УГЛЕРОДА И ФОРМЫ РЕАКТОРА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ АЦЕТИЛЕНА САЖИ

© 2022 г. М. С. Власкин^{1, *}, П. В. Белов^{1, 2, **}, И. А. Липатова¹,
А. В. Григоренко¹, Е. И. Школьников¹, А. И. Курбатова², В. Е. Фортвов¹

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

*E-mail: presley1@mail.ru

**E-mail: ecolog.pavel@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

После доработки 09.06.2021 г.

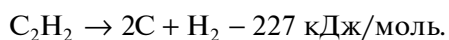
Принята к публикации 23.11.2021 г.

Проведено исследование пористой структуры углеродной ацетиленовой сажи в зависимости от условий ее получения при разложении ацетилена: при различных давлениях в трубчатом реакторе ограниченного объема, разложении ацетилена в смесях с CH_4 , H_2 или Ar, разложении ацетилена в присутствии сажи и в реакторах различной формы. Установлено, что при разложении чистого ацетилена с увеличением давления с 2.35 до 5 бар площадь поверхности ацетиленовой сажи увеличивается с 75 до 125 м²/г, а средний размер частиц уменьшается с 36 до 22 нм. Добавки CH_4 , H_2 или Ar ингибируют процесс разложения ацетилена, при этом степень ингибирования уменьшается в следующей последовательности: $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{Ar}$. Относительно малые добавки водорода блокируют процесс разложения ацетилена, практически не влияя на размер частиц сажи. Напротив, добавка метана приводит к заметному увеличению среднего размера частиц сажи до 55 нм и соответствующему уменьшению удельной площади поверхности до 57 м²/г. Добавление аргона к ацетилену качественно воздействует на пористую структуру сажи так же, как уменьшение давления ацетилена. При разложении ацетилена в присутствии сажи, оставшейся в реакторе после предыдущего разложения, наблюдалось немонотонное изменение удельной поверхности и размера частиц сажи. В экспериментах с различными по форме, но одинаковыми по объему реакторами показано, что при уменьшении линейных размеров реакционного сосуда (отношения длина/диаметр) площадь поверхности образующей ацетиленовой сажи довольно заметно возрастает, а средний размер частиц сажи уменьшается.

DOI: 10.31857/S0040364422040159

ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод имеет широкий спектр применения. Он используется в электротехнической промышленности (производстве кабелей, химических источников тока) и металлургии, для получения кремния, синтеза карбидов, искусственных алмазов, производства лаков, красок и композиционных материалов [1]. Одним из способов получения технического углерода является его синтез при разложении ацетилена. Разложение ацетилена с получением так называемой ацетиленовой сажи проходит по реакции [2]



Ацетиленовая сажа обладает уникальной структурой, благодаря которой достигается относительно большая площадь поверхности и высокая электропроводность [3]. Свойства ацетиленовой сажи особо важны при изготовлении га-

зодиффузионных электродов электрохимических генераторов [4].

Разложение ацетилена без окислителя было описано еще в 1899 г. Бертло и Ле Шателье [5]. Бескислородное разложение ацетилена возможно при абсолютном давлении выше 0.65 бар, причем скорость разложения увеличивается с ростом давления [6]. В работе [7] показано, что повышение давления приводит к увеличению степени разложения ацетилена. В [8] показано, что площадь поверхности ацетиленовой сажи зависит от давления и изменяется от 80 до 110 м²/г с увеличением давления от 3 до 11 бар. Данное исследование было проведено в условиях постоянного объема в реакторе объемом 430 л. В [9] наноразмерная детонационная сажа получена при разложении ацетилена в ацетилен-кислородных смесях в проточном режиме. Установлено, что при небольших количествах кислорода образуются круглые частицы размером в десятки нанометров, а при больших

концентрациях кислорода получают частицы в форме чешуек размером более 100 нм. Также изучено влияние добавок метана и водорода на процесс детонации при разложении ацетилена. Установлено, что добавка метана ускоряет реакцию разложения [10], а водород является ингибитором, т.е. замедляет реакцию разложения [11]. Из результатов предыдущих исследований следует, что скорость реакции разложения ацетилена влияет на свойства образующейся сажи и на ее пористую структуру.

До настоящего времени исследований по изучению пористой структуры ацетиленовой сажи, полученной в реакторе постоянного объема с добавкой газов, не проводилось. Отсутствуют подробные данные по свойствам сажи, полученной в результате разложения ацетилена в смеси с метаном, водородом, инертными газами, в присутствии продуктов разложения ацетилена – сажи, а также о влиянии формы реактора на пористую структуру образующейся сажи. Получение таких данных позволит расширить представления о механизме реакции разложения ацетилена. С практической точки зрения это позволит подобрать оптимальные условия процесса получения сажи с заданной структурой.

Известно [12, 13], что пористая структура технического углерода, в частности ацетиленовой сажи, образована непористыми углеродными частицами, связанными между собой в длинные цепочки. Переплетенные между собой цепочки образуют клубки (агрегаты), имеющие достаточно устойчивую пространственную организацию, которую можно интерпретировать как пористую структуру. При этом размер пор (пустот) зависит не только и не столько от размеров частиц сажи, сколько от сил взаимосвязи частиц и цепочек, формирующих агрегаты. В любом случае размер пор внутри агрегатов частиц углеродной сажи не соответствует классической глобулярной модели с той или иной упаковкой шаров [14].

Хотя частицы сажи не имеют внутренней пористости, морфология их наружной поверхности в той или иной степени является пористой. Она характеризуется торцевыми фрагментами углеродных супрамолекулярных структур с большой долей поверхностных атомов, предопределяющих особенности физико-химических свойств. Толщина пористого слоя составляет незначительную долю от диаметра частиц сажи. В то же время удельная поверхность пористого слоя может вносить значительный вклад в суммарную удельную поверхность сажи.

Целью данной работы является изучение основных параметров пористой структуры ацетиленовой сажи, получаемой в результате разложения ацетилена в постоянном объеме с искровым поджигом, в зависимости от следующих условий:

- начального давления ацетилена в реакторе;
- добавления метана;
- добавления аргона;
- добавления водорода;
- в присутствии сажи, полученной ранее в результате разложения ацетилена;
- в различных по форме реакторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реактивы. В экспериментах использовались ацетилен марки А с чистотой 99.5%, метан марки 4.0 – 99.99%, аргон первого сорта – 99.98%, водород марки А – 99.99%.

Схема экспериментальной установки. Схема установки для получения сажи представлена на рис. 1. Процесс разложения происходит в реакторе, представляющем собой стальной сосуд (сталь марки 12Х18Н10Т) постоянного объема 7. В экспериментах использовались два реактора, которые отличаются только размерами стального сосуда. У сосуда 1 внутренний диаметр – 25 мм, длина – 520 мм, у сосуда 2 внутренний диаметр – 58 мм, длина – 95 мм. Заправка газом из баллонов 1, 2 осуществляется через игольчатые вентили 5, 6. Давление газа контролируется при помощи манометра на редукторе 3, 4. Реакция разложения инициируется искрой от свечи зажигания 8, 9. Энергия свечи составляет 0.3 Дж. Свеча подсоединена к устройству поджига дуги 10. Наличие искры контролируется при помощи окна с кварцевым стеклом 12. Выпуск продуктов реакции осуществляется при помощи шарового крана 13.

Методика проведения экспериментов. В экспериментах по разложению чистого ацетилена сначала реактор 7 продувается газом из баллона с ацетиленом 1 через игольчатый вентиль 5 и открытый шаровой кран 13 для удаления из системы воздуха. Затем шаровой кран 13 закрывается, и реактор 7 наполняется газом из баллона 1 до определенного давления. Давление газа контролируется при помощи манометра на редукторе 3. В экспериментах для смеси газов сначала реактор 7 продувается газом из баллона 2 через игольчатые вентили 5, 6 и открытый шаровой кран 13 для удаления из системы воздуха. Затем кран 13 закрывается, и реактор 7 наполняется газом из баллона 2 до определенного давления. Давление газа контролируется при помощи манометра на редукторе 4. Далее в реактор 7 добавляется газ из баллона с ацетиленом 1 в заданном соотношении. Затем устройство поджига дуги 10 одним проводом соединяется с одной из свечей зажигания 8, 9, а другим подсоединяется к корпусу стального сосуда, само устройство поджига дуги запитывается от сети переменного тока 220 В. Далее подключается устройство поджига дуги, и через окно 12 наблюдается искра. Если происходит разложение ацетилена, то через

окно 12 наблюдается ярко-красная вспышка. После разложения ацетилена открывается шаровой кран 13, через который осуществляется вывод продуктов реакции (газообразных продуктов и сажи). В конце каждого эксперимента, в котором произошло разложение ацетилена, установка разбирается и очищается от образовавшейся внутри сажи.

В экспериментах по разложению ацетилена в смесях с различными газами сначала закачивается метан, аргон или водород, после чего закачивается ацетилен с отношением парциальных давлений 1 : 1. Затем давление сбрасывается до определенного значения, если это необходимо. После эксперимента продукты реакции сбрасываются из реактора.

В экспериментах с добавкой сажи сначала проводится эксперимент с ацетиленом, затем сбрасываются газообразные продукты, а сажа остается в реакторе. Затем снова закачивается ацетилен и эксперимент с разложением повторяется. Сажа выводится после определенного количества таких повторов.

Все перечисленные выше эксперименты проводились в реакторе с внутренним диаметром 25 мм и длиной 520 мм.

В экспериментах по изучению влияния формы реактора на пористую структуру образующейся сажи проводились абсолютно идентичные эксперименты, отличающиеся только размерами реакторов. Объемы реакторов одинаковые и составляют около 0.26 л.

Методика исследования пористой структуры сажи. Пористая структура образцов сажи изучалась адсорбционно-структурным методом лимитированного испарения (ЛИ). Методика ЛИ подробно описана в ряде публикаций [14–17]. Адсорбатом являлся бензол. Температура проведения измерений – 30°C. Расчет распределений объемов пор V по радиусам (РПР) проводился с использованием толщины адсорбционного слоя бензола на графитированной термической саже по описанной в [18, 19] процедуре для мезопор с радиусом $r > 15 \text{ \AA}$. Удельная площадь поверхности (кумулятивной поверхности S) определялась путем интегрирования кумулятивных РПР по уравнению

$$S = 2 \int dV/r \quad (1)$$

в пределах измеренного диапазона радиусов макро- и мезопор справа налево: от наиболее крупных пор (5000 Å) до нижней границы мезопор (15 Å). Более подробно диапазон определения удельной поверхности будет затронут в части, посвященной результатам.

Исходя из того, что поверхность пор сформирована частицами углеродной сажи в первом приближении сферической формы, для расчета среднего диаметра частиц d использовалось уравнение

$$d = 6/(\rho S), \quad (2)$$

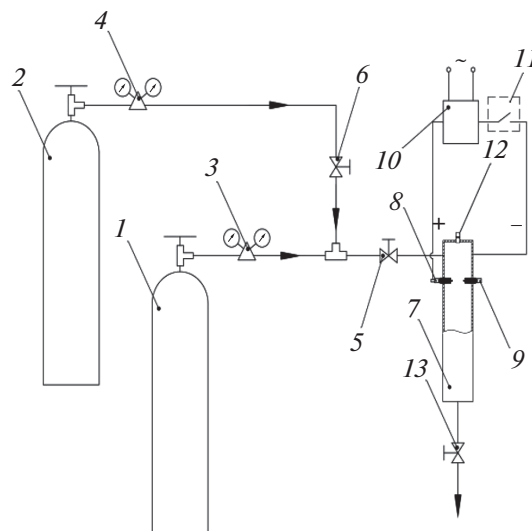


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для термического разложения ацетилена в присутствии различных газов в условиях постоянного объема: 1 – баллон с ацетиленом; 2 – баллон с аргонном, водородом или метаном; 3, 4 – редукторы; 5, 6 – игольчатые вентили; 7 – реактор; 8, 9 – свечи зажигания; 10 – устройство поджига дуги; 11 – ключ коммутационный; 12 – окно с кварцевым стеклом; 13 – шаровой кран.

где ρ – плотность углерода (2.2 г/см³). Значение кумулятивной поверхности S выбиралось при радиусе пор, наиболее соответствующем средней наружной поверхности непористых частиц сажи, не включая по возможности удельную поверхность пористого слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разложение чистого ацетилена при различных давлениях. Вначале проведены эксперименты по разложению чистого ацетилена при различных давлениях. Определено минимальное давление, при котором разложение ацетилена возможно при использовании искры зажигания с энергией 0.3 Дж. Эксперименты проводились в интервале абсолютных давлений от 2 до 5 бар. Результаты данной серии экспериментов представлены в табл. 1. Установлено, что разложение ацетилена происходит при абсолютных давлениях 2.35 бар и выше. Для образцов сажи, полученных в результате разложения чистого ацетилена при давлениях 2.35, 3.5 и 5 бар, проведено исследование пористой структуры.

На рис. 2а приведены кумулятивные РПР данных образцов, полностью характерные для образцов углеродной непористой сажи. Основной объем пор внутри агрегатов приходится на область радиусов более 20 нм. Минимальный объем пор с радиусом менее 10 нм свидетельствует о неплотной упаковке частиц сажи в агрегатах. Расположение кривых в диапазоне радиусов 20–100 нм в какой-

Таблица 1. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в реакторе с сосудом 1 при поджиге от искры с энергией 0.3 Дж и различных давлениях ацетилена

Начальное давление ацетилена, бар	Разложение	Диаметр частиц, нм	Площадь поверхности S_{15} , м ² /г	Площадь поверхности S_{30} , м ² /г	Наименование образца сажи
2	Нет	—	—	—	—
2.3	Нет	—	—	—	—
2.35	Да	36	125	75	1.1
3.5	Да	27	162	100	1.2
5	Да	22	180	125	1.3

то мере коррелирует с размером частиц сажи. Чем крупнее частицы, тем более вероятны крупные промежутки (поры) между ними. Из расположения кривых на рис. 2 следует, что при более высоком начальном давлении ацетилена образуются более мелкие частицы сажи.

Данный вывод можно подтвердить с помощью рис. 2б. На нем приведены распределения удельной поверхности по радиусам (РУПР), рассчитанные по уравнению (1) из РПР. Общая удельная поверхность S_{15} , определенная при $r = 15 \text{ \AA}$, приведена в табл. 1. Видно, что на область макропор и крупных мезопор (более 20 нм) приходится менее половины удельной поверхности, несмотря на то что здесь сосредоточен почти весь объем пор. Для того чтобы точнее оценить средний размер частиц по уравнению (2), необходимо исключить удельную поверхность, приходящуюся на внешний пористый слой частиц. Из рис. 2б сле-

дует, что в диапазоне радиусов от 3 до 2 нм кривые РУПР резко увеличивают наклон. По-видимому, это свидетельствует о наличии пор внешнего пористого слоя, так как для гладких частиц картина была бы обратная. Таким образом, можно принять, что значение удельной поверхности при 30 \AA S_{30} (табл. 1) соответствует непористым частицам сажи. Рассчитанные для этих значений удельной поверхности оценки средних диаметров частиц, приведенные в табл. 1, подтверждают тот факт, что в условиях эксперимента чем выше давление ацетилена, тем выше удельная поверхность образовавшейся сажи. Соответственно, на единицу массы образовалось большее количество более мелких частиц за счет увеличения концентрации центров конденсации с увеличением давления. Результаты, полученные в данной серии экспериментов, согласуются с результатами работы [8], где с увеличением давления ацетилена также наблюдалось увеличение площади поверхности ацетиленовой сажи.

Из полученных данных можно оценить толщину внешнего пористого слоя. Из РПР следует, что при $r = 30 \text{ \AA}$ объем пор $\sim 0.06 \text{ см}^3/\text{г}$. Приняв пористость слоя 50%, получаем его объем $0.12 \text{ см}^3/\text{г}$. Разделив это значение на среднее значение $S_{30} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$, получаем толщину пористого слоя около 1.2 нм, что составляет менее 5% от среднего диаметра частиц.

Разница между максимальным (при 15 \AA) и промежуточным значением удельной площади поверхности (при 30 \AA) является удельной площадью поверхности внешнего пористого слоя. Она может служить, по-видимому, потенциальной характеристикой поверхностных свойств сажи, влияющих на ее каталитическую активность, гидрофобные свойства и др. В данной серии удельные площади поверхностей внешних слоев образцов (50–60 м²/г) близки и не зависят от давления ацетилена.

Разложение ацетилена в смеси с различными добавками. Одной из задач настоящей работы являлось исследование влияния добавок в смеси с ацетиленом на характеристики пористой структуры образующейся сажи, полученной при абсо-

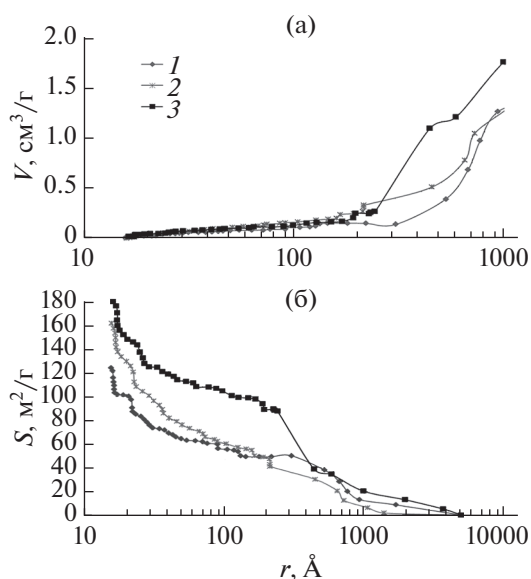


Рис. 2. Кумулятивные РПР (а) и РУПР (б) трех образцов сажи: 1 – образец 1.1 при 2.35 бар; 2 – 1.2, 3.5; 3 – 1.3, 5.

лутном давлении смеси 5 бар. На рис. 3 сведены соответствующие результаты для ацетилена с тремя добавками в сравнении с чистым ацетиленом. Образцы сажи получены в реакторе с сосудом 1 при поджиге от искры с энергией 0.3 Дж и абсолютном давлении 5 бар. Из рисунка следует, что все добавки в той или иной степени влияют на пористую структуру сажи.

Разложение ацетилена в смеси с метаном при различных давлениях. Особый интерес представляли эксперименты по разложению смеси ацетилена с метаном при различных давлениях и объемном отношении газов. Результаты данной серии экспериментов представлены в табл. 2. Данные эксперименты проводились при абсолютных давлениях смеси 3, 4 и 5 бар. Из сравнения результатов экспериментов со смесью ацетилен–метан с результатами для чистого ацетилена можно сделать вывод, что метан ингибирует процесс разложения ацетилена. При начальном давлении смеси 3 бар и объемном отношении ацетилен/водород, равном 5, парциальное давление ацетилена составляло 2.5 бар. При этом разложения смеси не наблюдалось, тогда как в экспериментах с чистым ацетиленом разложение происходило при давлении 2.35 бар.

С увеличением начального давления смеси ацетилен–метан реакция разложения ацетилена запущается при меньшем объемном отношении ацетилен/метан (табл. 2). При этом парциальное давление метана в смеси, в которой наблюдается разложение, увеличивается. В смесях ацетилен–метан с начальным давлением 3, 4 и 5 бар разложение происходит при парциальных давлениях метана 0.39, 0.53 и 1.04 бар соответственно. С увеличением парциального давления метана для разложения ацетилена в смеси требуется более высокое парциальное давление ацетилена: 2.61, 3.47 и 3.96 бар для начального давления смеси 3, 4 и 5 бар.

На рис. 3 представлен результат исследования пористой структуры образца сажи, полученного после разложения ацетилена в смеси с метаном с объемным отношением ацетилен/метан 3.8 при давлении смеси 5 бар. Добавка метана привела к существенному уменьшению удельной поверхности сажи по сравнению с сажой, полученной при разложении чистого ацетилена. Средний диаметр частиц увеличился до 55 нм. Интересно, что удельная поверхность наружной части частиц уменьшилась на порядок — до 6 м²/г. Это означает, что частицы сажи из смеси с метаном практически не имеют наружного пористого слоя. Данное обстоятельство может свидетельствовать, в частности, об их повышенной гидрофобности.

Возможно, все наблюдаемые эффекты связаны с тем, что метан способствует процессу конденсации углерода при разложении ацетилена, что в свою очередь приводит к формированию

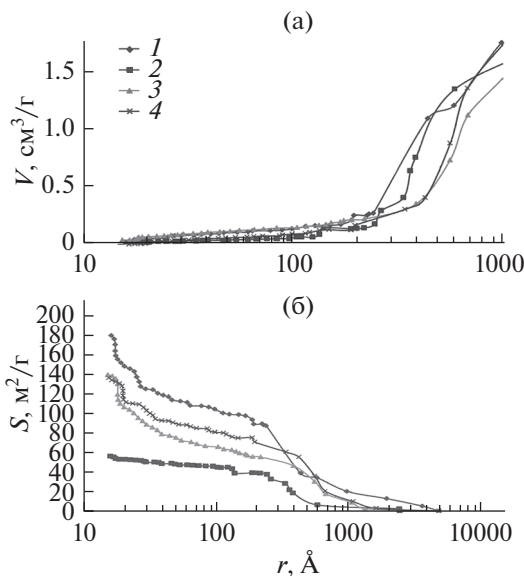


Рис. 3. Сравнение кумулятивных РПП (а) и РУПП (б) различных образцов сажи: 1 — образец 1.3, полученный из чистого ацетилена; 2 — 2.1, ацетилена с добавкой метана; 3 — 3.1, ацетилена с добавкой аргона; 4 — 4.1, ацетилена с добавкой водорода.

более крупных кристаллов. В таком случае полученные результаты согласуются с данными работ [20, 21], в которых наблюдался эффект ускорения детонационной волны конденсации в ацетилене при добавке метана. Очевидно, что повышение эффективности процесса конденсации должно сопровождаться уменьшением количества центров кон-

Таблица 2. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в смеси с метаном в реакторе 1 с поджигом от искры с энергией 0.3 Дж при различных давлениях и объемном отношении ацетилен/метан

Начальное давление смеси, бар	Объемное отношение ацетилен/метан	Разложение
3	1	Нет
	3	Нет
	5	Нет
	6.75	Да
4	1.1	Нет
	3.2	Нет
	4.3	Нет
	5.3	Нет
	6.5	Да
	5	1
2.9		Нет
3.8		Да

денсации в единице ограниченного объема реактора, т.е. их концентрации. В итоге это привело к увеличению размера частиц более чем в два раза.

Разложение ацетилена в смеси с аргоном при различных давлениях. Эксперименты по разложению смеси ацетилена и аргона проводились при давлениях 3, 4 и 5 бар. Результаты экспериментов представлены в табл. 3. В смеси с инертным газом (аргоном) разложение ацетилена происходит при меньших концентрациях ацетилена, чем в смеси с метаном. Это говорит о том, что разложение смеси с аргоном термодинамически более выгодно, чем разложение смеси с метаном. Парциальные давления ацетилена в смесях с аргоном, для которых наблюдалось разложение, составляют 2.5, 3 и 3.39 бар для начальных давлений смеси 3, 4 и 5 бар соответственно.

На рис. 3 представлены данные исследования пористой структуры образца сажи, полученного в результате разложения ацетилена в смеси с арго-

ном с объемным отношением ацетилен/аргон 2.1 при давлении смеси 5 бар (образец 3.1). Образец сажи имеет удельную площадь поверхности около 140 м²/г и средний размер частиц около 31 нм. Удельная поверхность наружного слоя частиц сажи практически не изменилась по сравнению с чистым ацетиленом. Наблюдаемые эффекты качественно аналогичны влиянию уменьшения давления чистого ацетилена. Инертный газ разбавляет ацетилен, в результате чего парциальное давление ацетилена и характеристики образца сажи 3.1 близки к промежуточным значениям между образцами 1.1 и 1.2.

Разложение ацетилена в смеси с водородом при различных давлениях. Помимо экспериментов с метаном и аргоном, проведены эксперименты по разложению смеси ацетилена с водородом при различном давлении и объемном отношении газов. Необходимо отметить, что водород, в отличие от других добавок, является продуктом реакции разложения ацетилена. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, он априори должен препятствовать протеканию реакции. Результаты экспериментов представлены в табл. 4. Данные эксперименты проводились при абсолютных давлениях смеси 3, 4 и 5 бар.

С ростом начального давления смеси ацетилена с водородом для разложения необходимо увеличение объемного отношения ацетилен/водород (табл. 4). Парциальные давления ацетилена в смесях с водородом, в которых наблюдалось разложение, составляют 2.52, 3.5 и 4.49 бар для начальных давлений смеси 3, 4 и 5 бар соответственно. При этом парциальное давление водорода в этих же смесях составляло 0.48, 0.5 и 0.51 бар соответственно. Рост парциального давления водорода в смесях, в которых наблюдается разложение, с ростом начального давления смеси — небольшой (по сравнению с метаном и аргоном). Сравнение этих результатов с данными, полученными в экспериментах с метаном и аргоном, говорит о том, что добавка водорода в большей степени ингибирует реакцию разложения ацетилена, чем добавка метана и аргона. Степень ингибирования реакции разложения ацетилена в смесях уменьшается в следующей последовательности H₂ > CH₄ > Ar.

На рис. 3 приводятся данные исследования пористой структуры образца сажи, полученного в результате разложения ацетилена в смеси с водородом с объемным отношением ацетилен/водород 8.8 при давлении смеси 5 бар. Образец сажи имел удельную площадь поверхности ~136 м²/г и средний размер частиц ~27 нм. Удельная поверхность наружного слоя частиц сажи незначительно уменьшилась по сравнению с чистым ацетиленом. Поскольку объемное содержание водорода в данном эксперименте ~10%, можно отметить существенное ингибирующее действие водорода с

Таблица 3. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в смеси с аргоном

Начальное давление смеси, бар	Объемное отношение ацетилен/аргон	Разложение
3	1	Нет
	3	Нет
	5	Да
4	1	Нет
	3	Да
5	1	Нет
	2.1	Да

Таблица 4. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в смеси с водородом

Начальное давление смеси, бар	Объемное отношение ацетилен/водород	Разложение
3	2	Нет
	2.6	Нет
	3.3	Нет
	4.2	Нет
	5.25	Да
4	3	Нет
	7	Да
5	4	Нет
	5.25	Нет
	6.8	Нет
	8.8	Да

точки зрения запуска реакции. Но в то же время именно незначительное содержание водорода не привело к существенному изменению характеристик пористой структуры сажи.

Можно заметить качественную (не количественную) схожесть воздействия на пористую структуру сажи добавок водорода и аргона в отличие от метана. В обоих случаях создание газовой смеси (с аргоном или водородом) ингибирует разложение ацетилена, в результате чего относительно немного уменьшается площадь поверхности сажи по сравнению с образцом, полученным при разложении чистого ацетилена. В случае же метана наблюдается очень сильное воздействие на характеристики пористой структуры в сторону уменьшения удельной поверхности образующейся сажи.

Разложение ацетилена в присутствии сажи. Эксперименты по разложению ацетилена в присутствии сажи проводились при абсолютном давлении 3.5 бар. Была проведена серия из 2, 3 и 4 (с соответствующей нумерацией образцов) экспериментов подряд без очистки реактора от сажи для сравнения с сажей, полученной ранее (образец 1.2) при однократном разложении ацетилена в реакторе. Разложение ацетилена наблюдалось во всех серийных экспериментах.

На рис. 4 представлены результаты исследования пористой структуры образцов сажи 5.1, 5.2, 5.3, полученных при разложении ацетилена в присутствии сажи, в сравнении с образцом сажи 1.2, полученным путем однократного разложения ацетилена в реакторе при абсолютном давлении 3.5 бар. Наличие сажи перед повторным разложением ацетилена привело к существенному увеличению удельной площади поверхности. После третьего разложения характеристики пористой структуры практически не изменялись. После четвертого разложения в серии удельная площадь поверхности сажи немного уменьшилась. Присутствие сажи в реакторе во всех случаях привело к значительному увеличению удельной поверхности пористого наружного слоя.

Для большей наглядности на рис. 5 представлены средние размеры частиц и кумулятивные

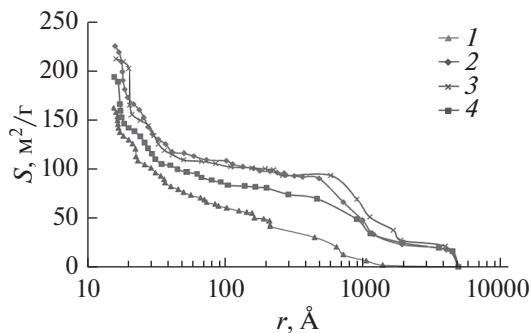


Рис. 4. Кумулятивные РУП образцов сажи: 1 – 1.2, 2 – 5.1, 3 – 5.2, 4 – 5.3.

площади поверхности сажи при 30 \AA в зависимости от количества проведенных разложений в присутствии уже наработанной в реакторе сажи. После двух подряд экспериментов по разложению ацетилена (без выгрузки сажи после первого эксперимента) произошло уменьшение размера частиц даже после вычитания удельной площади поверхности наружного слоя. Практически не изменился размер частиц после третьего пуска. Вероятно, это связано с увеличением концентрации центров конденсации, которое может быть обусловлено наличием сажи в реакторе в относительно небольшом количестве.

Дальнейшее увеличение содержания сажи в реакторе начинает препятствовать распространению фронта реакции разложения ацетилена и, соответственно, вызывает обратную тенденцию уменьшения концентрации центров конденсации. Кроме того, ингибировать процесс разложения и приводить к увеличению размера частиц может водород, скапливающийся в порах образованной от предыдущего разложения ацетилена сажи.

Разложение ацетилена в сосудах различной формы. Эксперименты по разложению ацетилена в реакторах различной формы проведены в реакторе 1 с диаметром 25 мм и длиной 520 мм и реакторе 2 с внутренним диаметром 58 мм и длиной 95 мм. Объем обоих реакторов составляет около 0.26 л. В табл. 5 представлена нумерация образцов сажи согласно абсолютному давлению и габаритам реактора, в котором проводился эксперимент.

На рис. 6 приведены результаты исследования пористой структуры образцов сажи 1.2, 1.3, 6.1, 6.2, полученных при разложении ацетилена в сосудах различной формы и абсолютных давлениях 3.5 и 5 бар. Средний размер частиц и удельная площадь поверхности сажи в зависимости от гео-

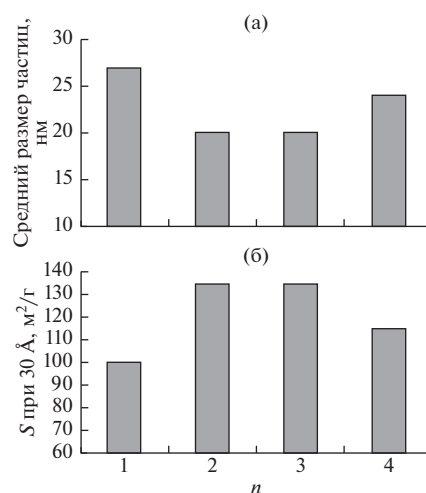


Рис. 5. Изменение среднего размера частиц сажи (а) и кумулятивной удельной поверхности (б) при $r = 30 \text{ \AA}$ в зависимости от номера пусков n без удаления сажи из реактора.

Таблица 5. Результаты определения среднего размера пор и площади поверхности образцов сажи, полученных в экспериментах по разложению ацетилена в сосудах различной формы

Номер реактора	Длина сосуда, мм	Диаметр сосуда, мм	Давление газа, бар	Средний размер частиц, нм	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Номер образца сажи
1	520	25	3.5	27	162	1.2
1	520	25	5	22	180	1.3
2	95	58	3.5	18	192	6.1
2	95	58	5	18	200	6.2

метрии реактора и абсолютного давления газа в нем представлены в табл. 5.

Из полученных результатов следует, что при уменьшении линейных размеров реактора площадь поверхности образцов сажи увеличивается, а средний размер частиц уменьшается. Вероятно, это также связано с кинетикой процесса. Как известно [6], фронт реакции разложения ацетилена при движении по трубе ускоряется и может переходить в детонацию. Отсюда следует, что, если фронт пламени не успевает перейти в детонационный режим, для реакторов одинакового объема средняя скорость фронта пламени будет тем выше, чем больше линейные размеры реактора. Поэтому за счет того, что в реакторе с меньшей длиной фронт пламени проходит меньший путь и реакция идет с меньшей средней скоростью, сажевые частицы получаются более мелкими.

Представленные в настоящей работе результаты согласуются с данными работ [8]. При разложении ацетилена (при давлениях от 3 до 11 бар) в реакторе с диаметром 350 мм и длиной 4.5 м (объемом 430 л) получена сажа с площадью поверхно-

сти от 80 до 110 м²/г. Это намного меньше, чем удельная поверхность сажи, полученной в данной работе с использованием меньших по размеру реакторов. Отсюда следует, что увеличение площади поверхности ацетиленовой сажи может быть достигнуто в результате разложения ацетилена в цилиндрах небольшого размера, в которых обеспечивается дефлаграционный режим разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована пористая структура ацетиленовой сажи, полученной в результате разложения ацетилена в условиях постоянного объема с искровым поджигом при различных давлениях ацетилена, с добавкой метана, аргона, водорода, в присутствии сажи, образовавшейся ранее в результате разложения ацетилена, а также в различных по форме реакторах.

Установлено, что в реакторе трубчатой формы разложение чистого ацетилена с поджигом от искры с энергией 0.3 Дж происходит при давлениях выше 2.35 бар. Площадь поверхности образующейся сажи с увеличением давления от 2.35 до 5 бар увеличивается от 125 до 180 м²/г соответственно. Средний размер частиц с ростом давления от 2.35 до 5 бар изменяется от 36 до 22 нм.

Показано, что добавки метана, аргона и водорода ингибируют процесс разложения ацетилена. При этом степень ингибирования реакции разложения ацетилена в смесях уменьшается в последовательности H₂ > CH₄ > Ar.

При добавке метана наблюдается более чем двукратное увеличение среднего размера частиц образующейся сажи и уменьшение удельной площади поверхности сажи (до 57 м²/г) по сравнению с сажой, полученной при разложении чистого ацетилена. При разложении ацетилена в смеси с аргоном или водородом образовывалась сажа с меньшей удельной площадью поверхности и большим средним размером частиц. Образец сажи, полученный в результате разложения ацетилена в смеси с аргоном (объемное отношение ацетилен/аргон – 2.1) при абсолютном давлении смеси 5 бар, имел площадь поверхности около 140 м²/г и средний размер частиц около 31 нм. Образец сажи, полученный в результате разложения ацетилена в смеси с водородом (объемное отношение ацети-

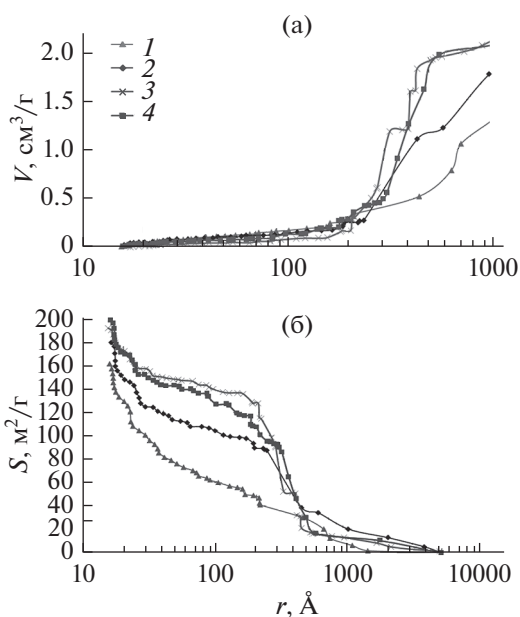


Рис. 6. Кумулятивные РПР (а) и РУПР (б) образцов сажи: 1 – 1.2, 2 – 1.3, 3 – 6.1, 4 – 6.2.

лен/водород — 8.8) при абсолютном давлении смеси 5 бар, имел площадь поверхности около 136 м²/г и средний размер частиц около 27 нм. Основным объяснением данных результатов может быть тот факт, что метан способствует процессу конденсации углерода при разложении ацетилена. Это и приводит к формированию более крупных частиц сажи. Аргон и водород, наоборот, ингибируют конденсацию углерода.

В экспериментах с добавкой сажи установлено, что наличие относительно небольшого количества сажи внутри реактора положительно влияет на процесс разложения, что приводит к уменьшению размера частиц и увеличению площади поверхности сажи. Площадь поверхности сажи увеличивается до 225 м²/г, средний размер частиц уменьшается до 18 нм. В то же время высокие концентрации сажи внутри реактора, вероятно, по разным причинам, наоборот, способствуют увеличению размеров частиц.

В экспериментах по исследованию влияния формы реактора на пористую структуру получаемой ацетиленовой сажи установлено, что при уменьшении линейных размеров реактора площадь поверхности образцов сажи увеличивается с 162 до 192 м²/г при абсолютном давлении 3.5 бар и с 180 до 200 м²/г при абсолютном давлении 5 бар, а средний размер частиц уменьшается с 27 до 18 нм при абсолютном давлении 3.5 бар и с 22 до 18 нм при абсолютном давлении 5 бар.

Полученные в данной работе результаты расширяют знания о механизме реакции разложения ацетилена. Практическая значимость этих результатов связана с возможностью их использования при выборе условий процесса разложения ацетилена для получения сажи с заданной структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 21-19-00390, <https://rscf.ru/project/21-19-00390/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maryam Ahmadzadeh T., Toraj Mohammadi.* Chapter Nine — Barrier, Diffusion, and Transport Properties of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers // *Carbon-Based Nanofillers Their Rubber Nanocompos.* 2019. P. 253.
2. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е.* Формирование детонационной волны при термическом разложении ацетилена // *ЖЭТФ.* 2010. Т. 92. № 2. С. 101.
3. *Розинский С.Э.* Статические явления в гетерогенных системах // *Проблемы кинетики и катализа.* Сб. ст.: В 19-ти т. Т. VII. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 68.
4. *Davydova E.S., Atamanyuk I.N., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z.* Nitrogen-doped Carbonaceous Catalysts for Gas-diffusion Cathodes for Alkaline Aluminum-air Batteries // *J. Power Sources.* 2016. V. 306. P. 329.
5. *Berthelot M., Le Chatelier H.L.* Sur la vitesse de detonation de l'acetylene // *Comptes Rendus.* 1899. V. 129. P. 427.
6. *Иванов Б.А.* Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. С. 180.
7. *Власкин М.С., Зайченко В.М., Белов П.В., Григоренко А.В., Курбатова А.И., Еремин А.В., Фортвов В.Е.* Разложение ацетилена на водород и углерод: опыты с ДВС и эксперименты с проточным реактором // *ТОХТ.* 2021. Т. 55. № 2. С. 251.
8. *Кнорре В.Г., Снегирева Т.Д., Текунова Т.В., Чулков А.В.* Исследование термического разложения ацетилена и свойств образующейся сажи в условиях бомбы постоянного объема // *ФГВ.* 1972. № 4. С. 532.
9. *Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С., Рыбин Д.К.* Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате // *ЖЭТФ.* 2018. Т. 44. № 9. С. 65.
10. *Mikheyeva E.Yu., Eremin A.V., Selyakov I.N.* Role of Methyl Radicals in Soot Formation // *Combust. Sci. Technol.* 2019. V. 191. № 19. P. 2226.
11. *Бакланов Д.И., Володин В.В., Головастов С.В., Голуб В.В., Решетняк Р.Б.* Ингибирование взрывного разложения ацетилена // *Хим. физика.* 2008. Т. 27. № 10. С. 44.
12. *Зуев В.П., Михайлов В.В.* Производство сажи. М.: Химия, 1970. С. 9.
13. *Шайтура Н.С., Школьников Е.И., Григоренко А.В., Клейменов Б.В.* Особенности структурообразования саже-фторопластовых газодиффузионных слоев воздушных электродов топливных элементов // *Электрохимическая энергетика.* 2008. Т. 8. № 2. С. 67.
14. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. М.: Мир, 1970. С. 408.
15. *Школьников Е.И., Волков В.В.* Получение изотерм десорбции паров без измерения давления // *Докл. РАН. Физ. химия.* 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
16. *Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Malakhov A.O., Volkov V.V., Julbe A., Ayrat A.* Estimation of Pore Size Distribution in MCM-41-type Silica Using a Simple Desorption Technique // *Adsorption.* 2011. V. 17. № 6. P. 911.
17. *Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S.* Structural Properties of Boehmite Produced by Hydrothermal Oxidation // *J. Supercrit. Fluids.* 2012. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.10.011>
18. *Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E.* Characterization of the Pore Structure of Nanoporous Activated Carbons Produced from Wood Waste // *Holzforschung — Int. J. Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood.* 2013. V. 67. № 5. P. 587.
19. *Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В., Вольпертс А., Атаманюк И.Н., Саметов А.А., Школьников Е.И.* Активированный уголь для электродов суперконденсаторов с водным электролитом // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 5. С. 799.
20. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Мухеева Е.Ю., Фортвов В.Е.* О возможности промотирования детонационной волны конденсации в ацетилене с добавками метана // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах.* 2020. Т. 490. № 1. С. 47.
21. *Eremin A.V., Mikheyeva E.Yu., Selyakov I.N.* Influence of Methane Addition on Soot Formation in Pyrolysis of Acetylene // *Combust. Flame.* 2018. V. 193. P. 83.

УДК 544.43

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МАЛОЙ ПРИМЕСИ АЦЕТОНА НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО САМОРАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА

© 2022 г. [Е. В. Гуренцов], А. В. Дракон, А. В. Еремин*, Е. Ю. Михеева

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: eremin@iht.ru

Поступила в редакцию 17.03.2021 г.

После доработки 12.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

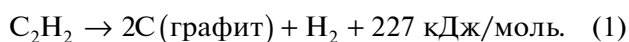
В настоящей работе проведено экспериментальное исследование влияния примеси ацетона на времена индукции и выход сажи при саморазложении ацетилена за ударными волнами. Результаты проведенных экспериментов показали, что варьирование примеси ацетона в пределах 0.5–3.0%, характерных для технического ацетилена, не оказывает значимого влияния на кинетику пиролиза и выход сажи, а добавление ацетона к ацетилену в пропорции 1 : 3 увеличивает его лишь незначительно. В то же время результаты моделирования с использованием современных кинетических механизмов предсказывают существенное ускорение пиролиза и увеличение выхода полиароматических соединений и сажевых частиц в ацетилене при наличии добавок ацетона. Данный результат указывает на необходимость дальнейшего совершенствования кинетических схем для успешного описания кинетики саморазложения ацетилена и сажеобразования. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке перспективных энергетических циклов, основывающихся на энергии саморазложения ацетилена, а также при анализе рисков самопроизвольных взрывов в технологических процессах, связанных с его использованием.

DOI: 10.31857/S0040364422040147

ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен C_2H_2 является углеводородным соединением с уникальными свойствами, связанными с наличием в его химической структуре тройной связи, которые выделяют его в ряду прочих углеводородов и обуславливают как его широкое применение в промышленности, так и особую роль в процессах получения ценной ацетиленовой сажи.

Одним из важнейших свойств ацетилена является то, что он обладает существенно положительной энтальпией образования. Это определяет его чрезвычайную реакционную способность и высокую экзотермичность большинства реакций с его участием. Так, температура ацетилен-кислородного пламени ($3150^\circ C$) является рекордной среди газовых смесей. Более того, ацетилен способен к саморазложению без участия кислорода с образованием графитизированной сажи и водорода, причем саморазложение ацетилена может происходить как в режиме “горения” со скоростями от 10 см/с [1], так и в режиме так называемой детонационной волны конденсации [2] со скоростями более 2000 м/с. Интегральная реакция пиролиза ацетилена имеет вид



В последние годы возник значительный интерес к разработке энергетических циклов с ис-

пользованием энергии саморазложения ацетилена. Энерговыведение при пиролизе ацетилена более чем вдвое превышает отнесенное к полному составу смеси энерговыведение при горении стехиометрической смеси ацетилена с воздухом. Более того, в результате реакции (1) образуются ценные продукты – ацетиленовая сажа и водород, являющийся перспективным топливом. Следует подчеркнуть, что ацетиленовая сажа представляет собой самостоятельный высоколиквидный продукт. Она востребована в электротехнике, кабельной, аккумуляторной и резиновой промышленности, строительной отрасли, производстве косметических товаров, медицине, металлургии и других областях. Преимуществами ацетиленовой сажи являются большая удельная площадь поверхности и высокая химическая чистота.

При дожигании полученного водорода в воздухе может быть получена дополнительная энергия и, таким образом, применение пиролиза ацетилена для получения энергии может принести дополнительный выигрыш около 194 кДж/моль по сравнению с горением ацетилена в воздухе [3]. При этом важнейшим преимуществом такого энергетического цикла является исключение образования окислов углерода, что приобретает особую актуальность в связи с проблемами изменения климата в результате техногенной деятельности человека.

Ацетилен также является промежуточным продуктом пиролиза многих углеводородов и, по современным представлениям, играет ключевую роль в процессах образования полиароматических углеводородов (ПАУ) и сажевых наночастиц, кинетика формирования которых остается предметом неослабевающего интереса. С одной стороны, сжигание различных углеводородных топлив продолжает составлять основу мировой энергетики, и при этом постоянно возрастают требования к экологичности этого процесса, в том числе к снижению выбросов как сажевых частиц, так и токсичных ПАУ, являющихся промежуточными продуктами реакции. С другой стороны, современной промышленности необходим технический углерод различных марок для производства резин, пластиков, красителей и других материалов. Улучшение их потребительских свойств требует развития технологий получения углеродных наночастиц с заданными размерами и различными особенностями структуры. Решение этих задач невозможно без глубокого понимания кинетики процессов пиролиза углеводородных соединений и последующего образования конденсированной фазы, а также развития соответствующих кинетических механизмов.

Таким образом, детальная информация о кинетике и термодинамике отдельных стадий термического разложения ацетилена и последующего формирования ПАУ и конденсированных углеродных частиц чрезвычайно востребована для решения широкого спектра прикладных задач. К настоящему времени развит ряд чрезвычайно подробных кинетических механизмов высокотемпературного пиролиза и окисления углеводородных топлив, включающих сотни соединений и тысячи реакций. Вместе с тем задача моделирования процессов сажеобразования далека от исчерпывающего решения. Дискуссионной остается как кинетика образования зародышей сажи, так и детали их последующего поверхностного роста. Исследование этих процессов обуславливает проведение значительного количества экспериментов с использованием ацетилена, выполняемых на различных экспериментальных установках – пламенах, проточных реакторах, ударных трубах и др. в широком диапазоне режимов, в том числе в присутствии химически активных добавок [4].

Ввиду взрывоопасности сжатый ацетилен не может храниться под высоким давлением в обычных газовых баллонах. Для хранения ацетилена применяются баллоны специальной конструкции, заполненные пористым материалом и содержащие значительное количество растворителя, в качестве которого, как правило, выступает ацетон [5]. Поэтому пары ацетона неизбежно присутствуют в выходящем из баллона ацетиле. Не подлежит сомнению, что разработка новых энергетических технологий на основе ацетилена, а также анализ

рисков его использования должны вестись с учетом фактического состава технического ацетилена.

Представления о влиянии примеси ацетона на кинетику пиролиза ацетилена и процессы сажеобразования довольно противоречивы. Зачастую эта примесь считается малой и не оказывающей значимого влияния; во многих работах отсутствуют какие-либо упоминания о процедурах очистки ацетилена, а в тех, где они применялись – не приводится количественных оценок достигнутой чистоты ацетилена. Исследование [6] показало, что добавка ацетона к предварительно очищенному ацетилену в пропорции 1 : 4 приводила к увеличению выхода сажи примерно на 75%. Это позволяет предполагать, что влияние примеси в типичной для технического ацетилена пропорции 1 : 200 [7] незначительно для большинства практических задач. С другой стороны, кинетика ранних стадий пиролиза ацетилена имеет выраженную цепную природу и потенциально чувствительна даже к малым концентрациям активных радикалов. Ряд авторов указывают на доминирование ацетонового канала инициирования цепей [8–10], однако эта точка зрения оспаривается в работе [11]. Вопрос влияния ацетона, таким образом, остается открытым и требует прояснения.

Целью данной работы является экспериментальное изучение влияния небольших добавок примеси ацетона на кинетику пиролиза и процессы сажеобразования при саморазложении ацетилена за ударными волнами, а также моделирование этого процесса с использованием имеющихся в литературе современных кинетических механизмов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальное исследование влияния примеси ацетона на кинетику пиролиза и процессов сажеобразования при саморазложении ацетилена за ударными волнами проведено в смесях $3\%C_2H_2 + Ar$ с использованием ацетилена с различным содержанием примеси ацетона. Согласно данным [7] оценкой содержания ацетона в ацетиле, выходящем из полного баллона, можно считать 0.5%; по мере расходования баллона оно может увеличиваться и достигать нескольких процентов (рис. 1). Проведены несколько серий экспериментов из нового баллона (содержание ацетона – 0.5% [7]), из частичного использованного баллона (содержание ацетона – 1.03% по данным хроматографических измерений), а также с ацетиленом, обогащенным ацетоном до 3%. Кроме того, дополнительная серия экспериментов выполнена в смеси $3\%C_2H_2 + 1\%CH_3(CO)CH_3 + Ar$, т.е. при содержании ацетона, составляющем 33% по отношению к ацетилену.

Эксперименты проведены в ударной трубе стандартной конструкции за отраженными

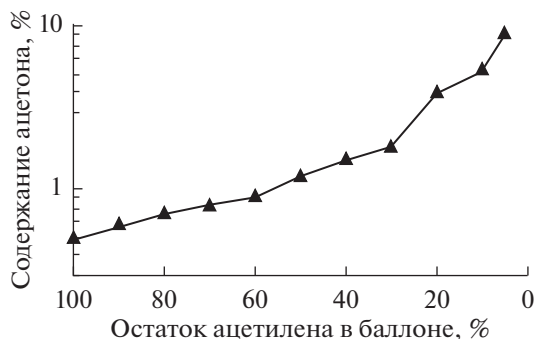


Рис. 1. Содержание ацетона в выходящем из баллона ацетилене согласно [7].

ударными волнами при температурах и давлениях $T_{OУВ} = 1700–2400$ К, $P_{OУВ} = 3.5–4.5$ бар.

Скорость падающей ударной волны определялась базовым методом с помощью пьезоэлектрических датчиков давления, после чего принятым итерационным методом определялись параметры ударно-нагретого потока.

Исследуемые смеси составлялись манометрическим способом; использовался аргон чистоты 5.0, технический ацетилен марки А (ГОСТ 5457-75, ЛиндеГаз, РФ) в стандартном баллоне и технический ацетон. Содержание ацетона в техническом ацетилене определено путем анализа на хроматографе Кристаллюкс-4000М.

Для экспериментального изучения процессов формирования сажевых частиц и оценки их объемной доли применялся метод регистрации временного профиля экстинкции лазерного излучения, являющийся классическим для работ по сажеобразованию [12]. В качестве источника излучения на длине волны 633 нм использовался 20 мВт HeNe-лазер постоянного действия, в качестве приемника – фотодиод PDA10A-ES (THORLABS) с временным разрешением 10 нс. Детектор был оснащен узкополосным интерференционным фильтром с центром пропускания на длине волны 633 нм, блокирующим тепловое излучение исследуемой смеси. Сигнал регистрировался цифровым осциллографом Tektronix TDS 2014В. Уровень экстинкции, определяемый как ослабление интенсивности проходящего излучения, связан с объемной долей конденсированной фазы f_v законом Ламберта–Бэра

$$f_v(t) = \frac{\lambda \ln(I_0/I(t))}{6\pi E(m)l},$$

где t – время реакции; $I_0, I(t)$ – интенсивности исходного и прошедшего излучения; λ – длина волны излучения; l – длина оптического пути в исследуемой среде; $E(m)$ – функция коэффициента преломления материала сажевых частиц, которая не является априори известной и зависит от дли-

ны волны и размера частиц. Поэтому достаточно надежное определение абсолютного значения выхода сажи Y , определяемого как вошедшая в сажевые частицы доля углерода в исследуемой смеси, не представляется возможным. В связи с этим, следуя распространенному подходу [13], ограничимся приведением значений так называемой относительной объемной доли сажи, рассчитываемой как

$$f_v(t) E(m) = \frac{\lambda \ln(I_0/I(t))}{6\pi l}.$$

Для анализа эффективности процесса сажеобразования предпочтительным является использование значений относительной объемной доли сажи, установившихся после окончания пиролиза. При относительно невысоких концентрациях и давлениях процессы роста сажи протекают слишком медленно, чтобы завершиться за время работы ударной трубы, не превышающее нескольких миллисекунд. В связи с этим практикуется измерение относительной объемной доли сажи в некоторый фиксированный момент времени t , что является принятой практикой в экспериментах такого рода. В работах [14, 15] показано, что выбор конкретного значения t мало сказывается на качественном виде температурной зависимости выхода сажи.

Типичный временной профиль сигнала проходящего излучения и извлеченный из него профиль относительной объемной доли сажи представлены на рис. 2. Результаты этих измерений позволяют определить период индукции образования конденсированных частиц и относительный выход сажи в фиксированные моменты времени.

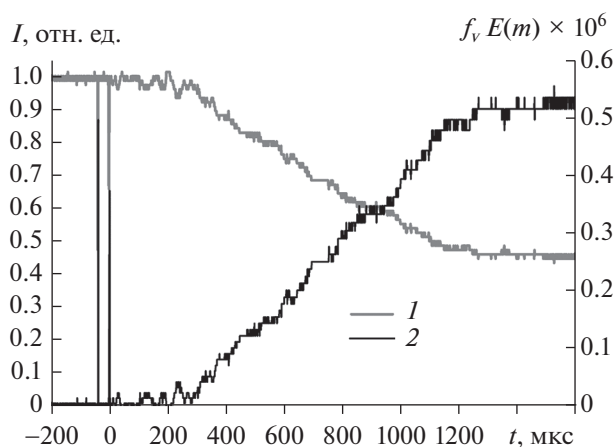


Рис. 2. Типичный сигнал экстинкции, полученный в эксперименте со смесью 3%(C₂H₂ + 1% ацетона) + Ar, и извлеченный из него профиль относительной объемной доли сажи при $P_{OУВ} = 4.0$ бар, $T_{OУВ} = 1973$ К: 1 – сигнал излучения, 2 – $f_v E(m)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Одной из важнейших кинетических характеристик процесса пиролиза углеводородов и образования сажи является так называемый период индукции появления конденсированных частиц, обычно определяемый как пересечение касательной к профилю экстинкции с осью времени [12]. На рис. 3 в арениусовских координатах представлены температурные зависимости результатов измерения периодов индукции образования частиц в смесях $3\%C_2H_2 + Ar$ с различным содержанием ацетона, умноженных на концентрацию углерода в соответствии с принятым подходом [12]. Добавки ацетона практически не оказывают влияния на периоды индукции, что косвенно свидетельствует о том, что кинетика начальных стадий пиролиза ацетилена во всех смесях протекает подобным образом. На этом же графике нанесены результаты моделирования.

На рис. 4 представлены результаты измерений относительной объемной доли сажи на различных временах реакции в зависимости от температуры. Наличие малой примеси ацетона в ацетилене (0.5–3%) также практически не оказывает влияния на выход сажи. Более того, даже намного более значительная добавка ацетона в количестве 33% от содержания ацетилена в смеси приводит лишь к незначительному увеличению выхода сажи на временах 0.7–1.0 мс, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [6]. Таким образом, результаты проведенных экспериментов не выявили заметного влияния содержания примеси ацетона на кинетику пиролиза и процессы сажеобразования при саморазложении ацетилена за ударными волнами.

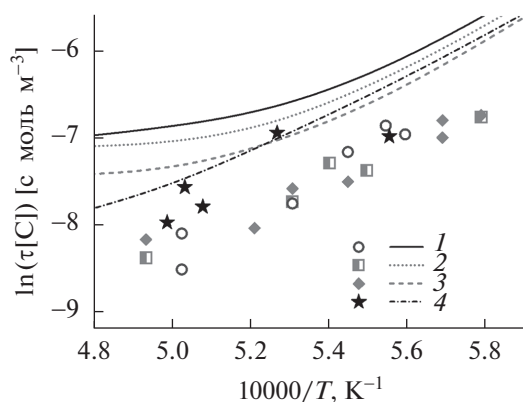


Рис. 3. Периоды индукции образования конденсированных углеродных наночастиц в смесях $3\%C_2H_2 + Ar$ при $P = 3.5\text{--}4.5$ бар с различным содержанием ацетона: маркеры — эксперимент, линии — расчет; 1 — 0.5% ацетона, 2 — 1.0, 3 — 3.0, 4 — 33.

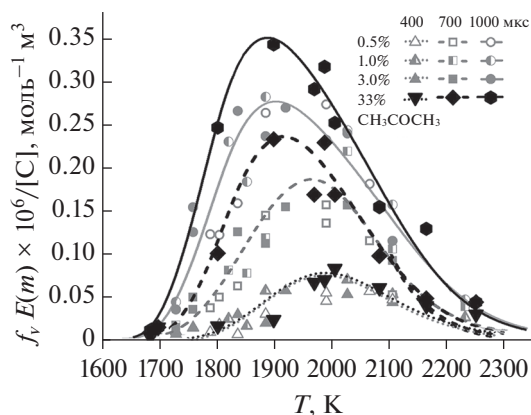


Рис. 4. Экспериментальные значения относительной объемной доли сажи в экспериментах по пиролизу ацетилена при $P = 3.5\text{--}4.5$ бар с различным содержанием ацетона; линии — интерполяция экспериментальных данных.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

На следующем этапе работы осуществлено кинетическое моделирование с целью оценить достоверность описания процессов сажеобразования при пиролизе ацетилена современными кинетическими механизмами.

Кинетические механизмы: образование ПАУ и сажи. В последние годы разработано большое количество механизмов, описывающих процессы горения, пиролиза и образования ПАУ и сажи в широком диапазоне условий для различных топлив. Подробный обзор современных механизмов представлен в недавней работе [16]. Большой популярностью в настоящее время пользуется кинетический механизм [17], предложенный группой кинетического моделирования CRECK. Этот механизм прошел, в частности, валидацию экспериментами по пиролизу ацетилена в ударных трубах [18, 19], в которых, однако, регистрировались лишь концентрации продуктов первых стадий пиролиза и не исследовалось сажеобразование. Предлагаемая же авторами модель роста сажи опирается преимущественно на данные, полученные в пламенах этилена. Механизм продолжает активно развиваться и совершенствоваться и находится в открытом доступе [20]. Наряду с ним могут быть отмечены механизмы [21, 22] (также публично доступные как сопроводительные материалы соответствующих публикаций), позволяющие описать формирование широко спектра состоящих из нескольких бензольных колец ПАУ в процессах пиролиза суррогатных топлив.

Традиционным подходом численного кинетического моделирования является решение системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций всех компонентов рассматриваемой смеси. Так как образующиеся

углеродные наночастицы могут иметь размер до нескольких десятков и даже сотен нанометров и включать в себя более миллиона атомов углерода, прямое кинетическое моделирование с учетом всех возможных соединений и реакций между ними оказывается невозможным из-за вычислительной сложности. Для решения этой проблемы широко применяются так называемые секционные методы, в которых в кинетическую схему вводятся условные соединения, заменяющие собой целый определенный размерный диапазон частиц. Именно этот подход применяется в механизме группы CRECK [17], описывающем процесс роста наночастиц газофазным кинетическим механизмом с участием реальных и условных компонентов. Наряду с компонентами, описывающими реальные соединения, включающие до 16 атомов углерода, механизм включает 75 условных компонентов BIN[X][Y], где X – число от 1 до 25, обозначающее диапазон размеров, а Y – буква, обозначающая насыщенность компонента водородом. Например, BIN4A содержит 160 атомов углерода и 115 атомов водорода, а BIN9C – 5000 и 250 соответственно. Авторы механизма рассматривают соединения до BIN4 включительно как крупные ПАУ с массой до 2000 а.е.м., BIN5–BIN12 – как собственно сажевые частицы сферической формы с диаметрами от 2 до 10 нм, а BIN13–BIN25 – как агрегаты частиц размером до 200 нм с фрактальной размерностью 1.8.

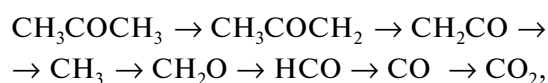
Необходимо отметить, что многие современные кинетические механизмы, хорошо описывающие сажеобразование при горении и пиролизе различных углеводородов, сталкиваются с трудностями при описании пиролиза ацетилена – выход и ПАУ, и сажи оказывается существенно заниженным, а значения времен индукции сажеобразования – завышенными. В поисках возможных причин таких расхождений резонно предположить, что данные модели не учитывают некоего важного пути образования зародышей сажи, специфичного именно для ацетилена. В частности, в работе [23] предложен так называемый полииновый путь, в рамках которого сажевыми зародышами считаются соединения $C_{2n}H_2$ ($n = 2, 3, \dots$). Этот подход встретил определенную критику, указывающую на отсутствие конкретных кинетических путей образования полиинов и зародышей сажи [24], а также спорность их термодинамических свойств. Тем не менее подход имеет своих сторонников и продолжает развиваться [25, 26].

Возможность описать формирование не только ПАУ, но и сажевых частиц в рамках единого механизма является важным преимуществом механизма [17], поэтому именно он выбран в данной работе в качестве основного. Помимо этого, проводилось сопоставление расчетных профилей концентрации ключевых радикалов, полученных при моделировании с использованием альтернатив-

ных механизмов [21, 22], ограниченных образованием легких ПАУ.

Кинетические механизмы: пиролиз ацетона. Ацетон является популярным растворителем, образуется в качестве промежуточного соединения при горении многих углеводородов, используется для диагностики лазерно-индуцированной флуоресценции при горении, присутствует в атмосфере и, таким образом, влияет на химические реакции в атмосфере. В связи с этим кинетика пиролиза и горения ацетона исследовалась, начиная с 30-х гг. прошлого века [27]. Примером детального исследования пиролиза ацетона является работа [28]. В ней получено значение константы скорости реакции первого порядка $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$ для диапазона 1000–1500 К, а также проведен анализ данных предшествующих работ, по результатам которого для использования в диапазоне 1300–2500 К при различных давлениях рекомендовано значение константы из работы [29]. В механизме [17] для различных значений давления используется интерполяция между пятью константами скорости, заданными для давлений 0.01–100 бар.

Недавно появились новые работы, посвященные пиролизу ацетона, где уточнен кинетический механизм пиролиза ацетона и значений констант ключевых реакций [30–32]. В [30] показано, что в пламенах низких давлений распад ацетона проходит по пути



и предложен обновленный кинетический механизм для горения ацетона. В частности, этот подмеханизм включен в механизм для описания горения ацетилена в [33]. В [31] уточнены константы для ключевой реакции $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$ и реакций замещения радикалов: отрыва радикалов H и CH_3 в реакции ацетона с метилом. В [32] предложен наиболее подробный кинетический механизм для низкотемпературного пиролиза ацетона, отмечена важность реакций замещения радикалов и учета химии энла CH_3CONCH_2 .

На рис. 5 представлены температурные зависимости скорости реакции. Данные всех работ находятся в хорошем согласии. Приведенные значения указывают, что в условиях проведенных экспериментов должны происходить быстрый полный распад ацетона и достижение высоких концентраций высвобождающегося радикала CH_3 .

Методы моделирования. Прямое сопоставление результатов моделирования с экспериментальными результатами наблюдения оптической плотности смеси затруднительно ввиду дискретности распределения BIN-соединений, условности границы между крупными ПАУ и малыми сажевыми частицами и отсутствия надежных данных

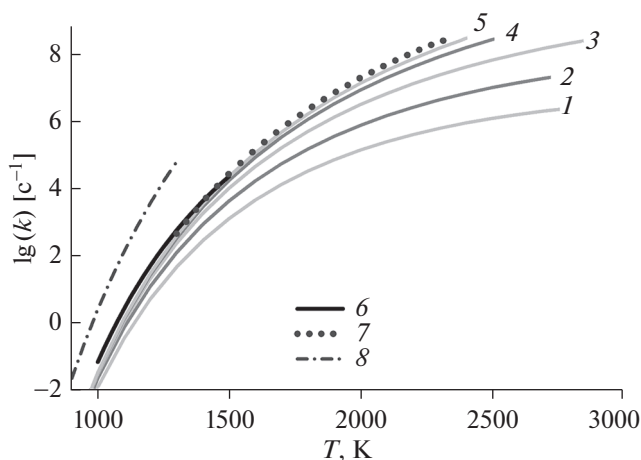


Рис. 5. Температурная зависимость скорости реакции пиролиза ацетона по данным различных источников: 1 – [17], 0.01 бар; 2 – [17], 0.1 бар; 3 – [17], 1 бар; 4 – [17], 10 бар; 5 – [17], 100 бар; 6 – [28]; 7 – [29]; 8 – [31].

об их оптических свойствах. В рамках настоящей работы рассматривается отношение числа атомов углерода, содержащихся в соединениях BIN5 и крупнее, и общего количества атомов углерода в смеси. Это отношение обозначено как Y^* и может быть названо условным выходом сажи.

Кинетическое моделирование процессов пиролиза углеводородов, формирования углеродных кластеров и роста сажевых частиц выполнялось с использованием программного пакета OpenSMOKE++ [34].

Моделирование проводилось в нульмерном приближении неизотермического реактора постоянного давления, хорошо зарекомендовавшего себя для описания химических процессов в ударно-нагретых потоках. Результатами расчета являлись временные и пространственные профили температуры, концентрации компонентов газовой смеси и условных соединений BIN, из которых извлекался профиль условного выхода сажи Y^* . В соответствии с проведенными экспериментами выполнены расчеты для смесей ацетилена, содержащих 0.5, 1, 3 и 33% ацетона.

Результаты моделирования. На рис. 6 приведены полученные при моделировании пиролиза смеси $3\%C_2H_2 + Ar$ с различным содержанием примеси ацетона при температуре $T = 2000$ К (близкой к соответствующей максимуму выхода сажи в эксперименте) и давлении $P = 4$ бар временные профили радикалов CH_3 и C_3H_3 , соединений C_6H_6 и $C_{16}H_{10}$, являющихся ключевыми для формирования ПАУ, и условного выхода сажи Y^* . Временной профиль Y^* использован для нахождения расчетного времени индукции, подобно экспериментальным значениям, определявшегося как пересечение касательной в точке

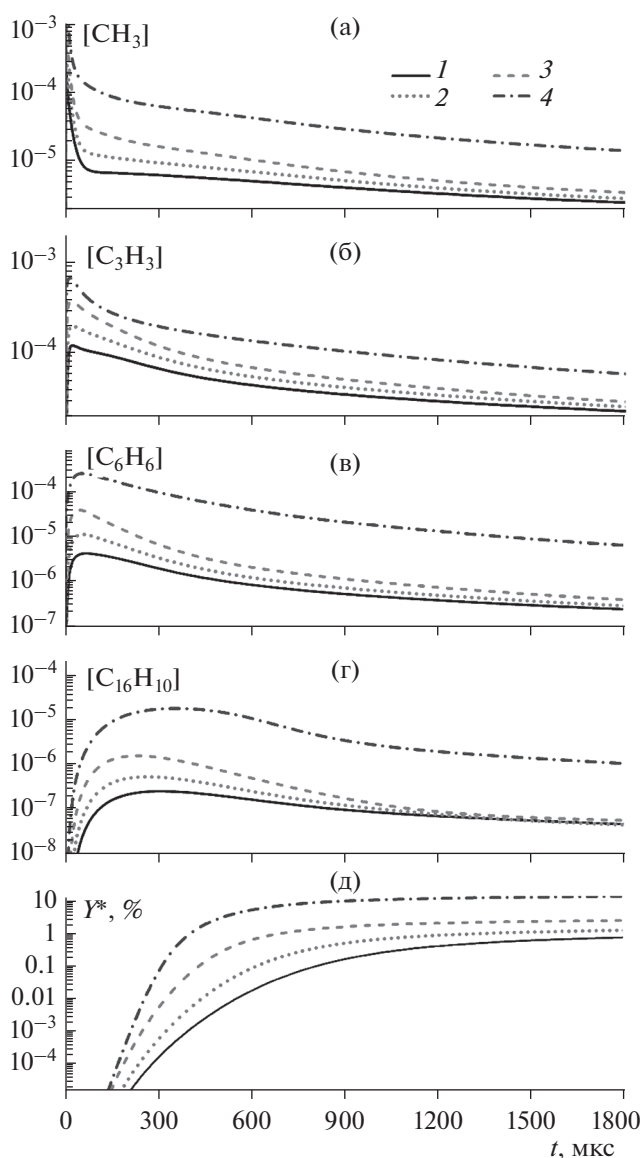


Рис. 6. Расчетные временные профили концентраций отдельных газовых компонентов смеси (а)–(г) и Y^* (д) в смеси $3\%C_2H_2 + Ar$ при $T = 2000$ К, $P = 4$ бар при различном содержании ацетона в ацетилена: (а) – CH_3 , (б) – C_3H_3 , (в) – C_6H_6 ; 1 – 0.5% ацетона, 2 – 1.0, 3 – 3.0, 4 – 33.

наибольшего наклона с осью координат. Расчетные времена индукции показаны линиями на рис. 3. Хорошо видно, что предсказываемые расчетом времена индукции оказываются несколько завышенными по сравнению с экспериментальными значениями. Расчетный выход сажи для технического ацетилена с 0.5%-ным содержанием ацетона к моменту времени $t = 400$ мкс близок к нулю, а к моменту времени $t = 1$ мс не превышает 0.5% (рис. 6). Это, как видно из рис. 1, 3, плохо согласуется с экспериментальными данными, для которых не наблюдается различия в смесях с 0.5–

3% ацетона. Прямое сопоставление расчетного выхода сажи с экспериментальным, как было подчеркнуто выше, затруднено из-за неопределенности оптических свойств частиц, однако в рамках общепринятых оценок величины $E(m) = 0.3$ и плотности сажи $\rho = 1.8 \text{ г/см}^3$ [12] экспериментальный выход сажи к моменту времени $t = 1 \text{ мс}$ в максимуме составляет около 13%, т.е. расхождение с моделированием составляет не менее порядка величины.

Можно видеть, что в рассматриваемых условиях механизм [21] предсказывает чрезвычайно сильную зависимость достигаемой концентрации активных радикалов от содержания ацетона в смеси и, как следствие, сокращение времени индукции и ускорение формирования ПАУ, приводящее к тому, что предсказываемые значения выхода сажи в фиксированный момент времени могут также различаться на порядки величины в зависимости от концентрации ацетона.

В работе [35], посвященной исследованию влияния метильного радикала на пиролиз ацетилен, предложен кинетический механизм, связывающий наблюдавшийся промотирующий эффект добавок метана, диметилового эфира и диацетила с образованием в ходе пиролиза радикала CH_3 , который в свою очередь способствует образованию пропаргила C_3H_3 и последующему образованию бензольного кольца. Рост концентрации примеси ацетона сопровождается увеличением пиковых и средних концентраций соединений CH_3 , C_3H_3 , C_6H_6 и $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ (рис. 6), что позволяет предполагать, что аналогичное влияние добавки прекурсора радикала CH_3 определяет существенную зависимость результатов расчетов от концентрации ацетона.

Проведенный анализ путей реакции (РОРА-анализ) показал, что рекомбинация пропаргила $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ действительно является доминирующим каналом образования бензольного кольца при наличии примеси ацетона в техническом ацетилене согласно механизму [17]. В свободном же от примеси ацетона ацетилене бензольное кольцо образуется преимущественно в реакции $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$; образование винилацетилена является медленным процессом, что обуславливает гораздо меньшую скорость формирования сажи.

На рис. 7 представлено сопоставление временных профилей ключевых соединений C_3H_3 и C_6H_6 при пиролизе смеси 3%(99.5% $\text{C}_2\text{H}_2 + 0.5\% \text{CH}_3\text{COCH}_3$) + Ag, полученных в результате моделирования с использованием механизма [17], альтернативных механизмов роста ПАУ [21, 22] и наиболее современных кинетических моделей пиролиза ацетона [30, 31, 33]. Несмотря на некоторые расхождения, концентрации ключевых радикалов достаточно близки при расчетах по всем использованным моделям, и предсказываемое

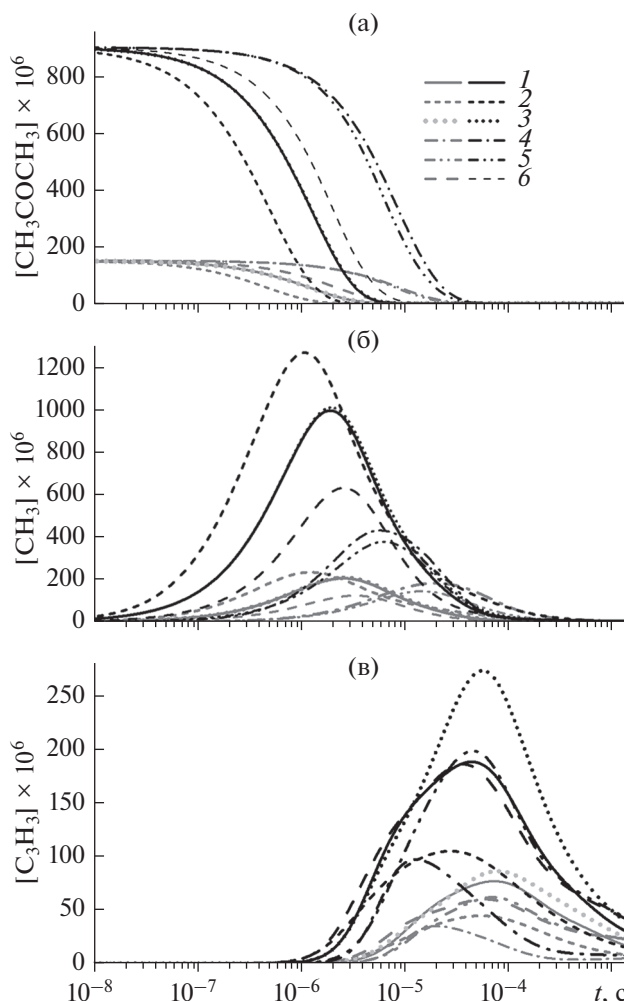


Рис. 7. Расчетные временные профили концентраций отдельных газовых компонентов смесей 3%(99.5, 97% $\text{C}_2\text{H}_2 + 0.5, 3.0\% \text{CH}_3\text{COCH}_3$) + Ag при $T = 1800 \text{ К}$, $P = 4 \text{ бар}$ согласно различным кинетическим механизмам: 1 – CRECK [17], 2 – [21], 3 – [22], 4 – [30], 5 – [31], 6 – [33]; светлые кривые – 0.5% ацетона, темные – 3.0.

влияние ацетона, в частности, рост концентрации пропаргила и доминирование соответствующего канала образования бензольного кольца, остается неизменным. Как результат, ускорение образования ПАУ должно приводить к пропорциональному увеличению выхода сажи.

Существенное превышение расчетных времен индукции и занижение объемной фракции сажи по сравнению с экспериментальными значениями могут указывать на наличие специфичных для высокотемпературного пиролиза ацетилен доминирующих каналов образования зародышей сажи (подобных, например, рассмотренному в [23, 26] полииновому пути). Формирование бензольного кольца в таком случае может оказаться второстепенным каналом, и даже значительное ускорение

последнего при повышении концентрации метильного радикала CH_3 оказывается малозначимым, что может объяснять наблюдаемое в экспериментах практическое отсутствие зависимости выхода сажи от концентрации ацетона.

Таким образом, кинетика сажеобразования при пиролизе технического ацетилена с примесью ацетона не может быть исчерпывающе описана в рамках доступных современных кинетических механизмов, и определение реальных свойств этих смесей должно опираться на полученные экспериментальные данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы результаты экспериментов, посвященных изучению кинетики пиролиза и сажеобразования при саморазложении ацетилена с различными добавками ацетона за ударными волнами при давлениях 3.5–4.5 бар, и выполнено кинетическое моделирование образования полиароматических углеводородов и роста сажи в этих смесях. Показано, что в исследованных условиях экспериментальные данные демонстрируют отсутствие заметной зависимости периода индукции образования частиц и выхода сажи от концентрации ацетона. В то же время моделирование, проведенное на основе современных кинетических механизмов, предсказывает существенное влияние примеси ацетона на скорость формирования ПАУ и значения выхода сажи в рассматриваемых условиях. Проведенный анализ возможных причин расхождения результатов эксперимента и расчета указывает на существование неучтенных каналов образования сажи и демонстрирует необходимость дальнейшего совершенствования кинетических механизмов сажеобразования при пиролизе ацетилена.

Полученные результаты следует принимать во внимание как в фундаментальных исследованиях формирования полиароматических углеводородов и сажевых частиц, так и при разработке перспективных энергетических технологий, основанных на энергии саморазложения ацетилена, а также при анализе безопасности технологических процессов, связанных с использованием ацетилена.

Авторы выражают благодарность И.И. Лищину за предоставленную возможность хроматографического исследования состава технического ацетилена.

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. Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. 180 с.

2. Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны при конденсации пересыщенного углеродного пара // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 862.
3. Голуб В.В., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Энергетика детонационного пиролиза ацетилена // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 383.
4. Емельянов А.В., Еремин А.В., Яценко П.И. Экспериментальное исследование взаимодействия атомов хлора с ацетиленом за ударными волнами // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 806.
5. International Organization for Standardization. ISO 3807:2013 Gas Cylinders – Acetylene Cylinders – Basic Requirements and Type Testing. 2018. <https://www.iso.org/standard/59667.html>
6. Agafonov G.L., Vlasov P.A., Smirnov V.N., Tereza A.M., Garmash A.A., Shumova V.V. An Experimental and Simulation Study of the Effect of Acetone and Propane Additives on Soot Formation in Acetylene Pyrolysis Behind Reflected Shock Waves // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. 012044.
7. Herring D.H., Peters R.V. New-Formula Acetylene Cool for Heat Treatment // Gear Tech. 2013. V. 9. P. 90.
8. Colket M.B., Seery D.J., Palmer H.B. The Pyrolysis of Acetylene Initiated by Acetone // Combust. Flame. 1989. V. 75. P. 343.
9. Bensabath T., Monnier H., Glaude P.A. Detailed Kinetic Modeling of the Formation of Toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Coming from Pyrolysis in Low-pressure Gas Carburizing Conditions // J. Anal. Appl. Pyrol. 2016. V. 122. P. 342.
10. Norinaga K., Deutschmann O., Saegusa N., Hayashi J. Analysis of Pyrolysis Products from Light Hydrocarbons and Kinetic Modeling for Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Detailed Chemistry // J. Anal. Appl. Pyrol. 2009. V. 86. P. 148.
11. Duran R.P., Amorebieta V.T., Colussi A.J. Radical Sensitization of Acetylene Pyrolysis // Int. J. Chem. Kinet. 1989. V. 21. P. 947.
12. Eremin A.V. Formation of Carbon Nanoparticles from the Gas Phase in Shock Wave Pyrolysis Processes // Prog. Energ. Combust. 2012. V. 38. P. 1.
13. Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C., Stein S.E. Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene // Symp. (Int.) Combust. 1985. V. 20. P. 887.
14. Frenklach M., Taki S., Durgaprasad M.B. Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene, Allene, and 1,3-Butadiene // Combust. Flame. 1983. V. 54. P. 81.
15. Wang H., Frenklach M. A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames // Combust. Flame. 1997. V. 110. P. 173.
16. Tao H., Wang H.Y., Ren W., Lin K.C. Kinetic Mechanism for Modeling the Temperature Effect on PAH Formation in Pyrolysis of Acetylene // Fuel. 2019. V. 255. 115796.
17. Saggese C., Sanchez N.E., Frassoldati A., Cuoci A., Faravelli T., Alzueta M.U., Ranzi E. Kinetic Modeling Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Formation in Acetylene Pyrolysis // Energy Fuel. 2014. V. 28. P. 1489.

18. Colket M.B. The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single-pulse Shock Tube // Proc. Combust. Inst. 1988. V. 21. P. 851.
19. Wu C.H., Singh H.J., Kern R.D. Pyrolysis of Acetylene Behind Reflected Shock Waves // Int. J. Chem. Kin. 1987. V. 19. P. 975.
20. CRECK Kinetic Mechanism. <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/107-category-kinetic-mechanisms/411-mechanisms-1911-tot-ht-soot>
21. Wang Y., Raj A., Chung S.H. Soot Modeling of Counterflow Diffusion Flames of Ethylene-based Binary Mixture Fuels // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 586.
22. Shao C., Wang H., Atef N., Wang Z., Chen B., Almalki M., Zhang Y., Cao C., Yang J., Sarathy S.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pyrolysis of Gasoline Surrogates (*n*-heptane/iso-octane/toluene) // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 993.
23. Krestinin A.V. Polyne Model of Soot Formation Process // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 1557.
24. Richter H., Howard J.B. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot—a Review of Chemical Reaction Pathways // Prog. Energy Combust. 2000. V. 26. P. 565.
25. Indarto A. Soot Growth Mechanisms from Polyynes // Env. Eng. Sci. 2009. V. 26. P. 1685.
26. Agafonov G.L., Bilera I.V., Vlasov P.A., Kolbanovskii Yu.A., Smirnov V.N., Tereza A.M. Soot Formation During the Pyrolysis and Oxidation of Acetylene and Ethylene in Shock Waves // Kinet. Catal. 2015. V. 56. P. 12.
27. Winkler C.A., Hinshelwood C.N. The Thermal Decomposition of Acetone Vapour // Proc. R. Soc. London A. 1935. V. 149. P. 340.
28. Wang S., Sun K., Davidson D.F., Jeffries J.B., Hanson R.K. Shock-tube Measurement of Acetone Dissociation Using Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy of CO // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 7257.
29. Saxena S., Kiefer J.H., Klippenstein S.J. A Shock-tube and Theory Study of the Dissociation of Acetone and Subsequent Recombination of Methyl Radicals // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 123.
30. Dias V., Vandooren J., Jeanmart H. An Experimental and Modeling Study of the Addition of Acetone to H₂/O₂/Ar Flames at Low Pressure // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 647.
31. Yu D., Tian Z., Wang Z., Liu Y., Zhou L. Experimental and Theoretical Study on Acetone Pyrolysis in a Jet-stirred Reactor // Fuel. 2018. V. 234. P. 1380.
32. Zaleski D., Sivaramakrishnan R., Weller H., Seifert N., Bross D., Ruscic B., Moore K., Elliott S., Copan A., Harding L., Klippenstein S., Field R., Prozument K. Substitution Reactions in the Pyrolysis of Acetone Revealed through a Modeling, Experiment, Theory Paradigm // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 3124.
33. Glarborg P., Wang B., Liu Y., Weng J., Tian Z. New Insights in the Low-temperature Oxidation of Acetylene // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. P. 355.
34. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. OpenSMOKE++: An Object-oriented Framework for the Numerical Modeling of Reactive Systems with Detailed Kinetic Mechanisms // Comp. Phys. Comm. 2015. V. 192. P. 237.
35. Eremin A., Mikheyeva E. The Role of Methyl Radical in Soot Formation // Comb. Sci. Tech. 2019. V. 191. P. 2226.

УДК 536.24,621.039.58

НОВАЯ МОДЕЛЬ РАЗЛОЖЕНИЯ БЕТОНА И ПЛАВЛЕНИЯ ЕГО ОСТАТОЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСПЛАВОМ В ШАХТЕ ВОДО-ВОДЯНОГО РЕАКТОРА ПРИ ТЯЖЕЛОЙ АВАРИИ

© 2022 г. В. Д. Озрин, А. С. Филиппов*

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Россия***E-mail: phil@ibrae.ac.ru*

Поступила в редакцию 01.10.2021 г.

После доработки 28.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Рассмотрены уточняющие подходы к решению двух проблем моделирования взаимодействия расплав–бетон. Построены термодинамическая модель химических реакций компонентов бетона с расплавом, а также модель разложения бетона и универсальные процедуры расчета теплоемкости и плотности бетона, не зависящие от его типа. Построена сопряженная экономичная модель продвижения границы эрозии бетона, учитывающая прогрев бетона и основанная на численном решении задачи теплопроводности на подвижной сетке. Приведены описания моделей и результаты их проверок.

DOI: 10.31857/S0040364422050234

ВВЕДЕНИЕ

В процессе развития тяжелой аварии с расплавлением активной зоны водо-водяного реактора (ВВЭР) расплав активной зоны, содержащий тепловыделяющие продукты деления ядерного топлива, приходит в контакт с корпусом реактора и при отсутствии внешнего охлаждения проплавляет корпус, выходя в бетонную шахту реактора. Удержание расплава внутри корпуса при аварии реактора мощностью 1 ГВт (эл.) и более до сравнительно недавнего времени полагалось нереалистичным, и, хотя концепция удержания уже принята в нескольких новых зарубежных проектах типа AP1000, ее возможность для ныне действующих реакторов (далее речь пойдет о реакторах ВВЭР-1000, не снабженных устройством локализации расплава) пока не обоснована полностью. Проведенные в разное время экспериментальные и численные исследования, аналитические и методами вычислительной гидродинамики [1–6], показывают, что тепловые нагрузки на корпус реактора могут находиться в пределах, допускаемых возможностями внешнего охлаждения и требованиями механической прочности. Но для существующих блоков с ВВЭР-1000 реализация концепции внутрикорпусного удержания расплава требует ряда исследований и конструктивных доработок. В связи с этим актуален вопрос о долговременных последствиях выхода расплава в бетонную шахту и эволюции состояния всей АЭС при тяжелой аварии, что определяет меры по ее локализации.

Проблема взаимодействия расплав–бетон (ВРБ) изучается с 1970-х годов [7]. В мире разработан ряд расчетных средств моделирования ВРБ, но применяемые подходы и методы расчета пока дают ответ на поставленный вопрос со слишком большой погрешностью. Это показал сравнительный анализ, проведенный группой WGAMA [8] на примере двенадцати расчетных кодов, предлагаемых для задач ВРБ. К тому же, вследствие существенных отличий строения помещений и расположения реактора ВВЭР-1000 от зарубежных аналогов, постановка задачи тут имеет ряд особенностей. В частности, расчетное средство должно учитывать возможность распространения расплава за пределы бетонной шахты в соседние помещения, вследствие вероятного проплавления стальной двери, закрывающей вход в шахту [9]. Для расчета же долговременной эволюции требования к точности численных моделей должны быть существенно повышены. Не детализируя неточности существующих моделей ВРБ, отметим три основные: недостаточно полные и корректные модели термохимии и теплофизики разложения бетона и его взаимодействия с расплавом (как правило, это – очередность химических реакций по назначенным приоритетам и не вполне корректный учет состава бетона, исходящий из остаточных компонентов после прокаливании); весьма грубые модели продвижения границы эрозии бетона, основанные на геометрических построениях и одномерных аналитических аппроксимациях поля температуры в

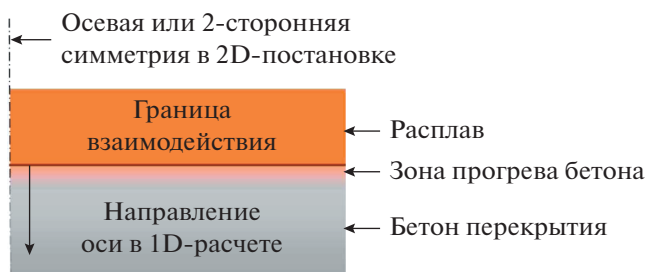


Рис. 1. Схема расчета взаимодействия расплав-бетон.

приграничном слое бетона [8]; неучтенные возможности растекания расплава по большой площади.

В настоящей работе рассмотрены уточняющие подходы к решению первых двух проблем: описаны термодинамическая модель химических реакций компонентов бетона с расплавом, учитывающая также продукты деления ядерного топлива, модель разложения бетона и основанные на этом универсальные процедуры расчета теплоемкости и плотности бетона, не зависящие от его типа. Совокупное применение таких процедур для сквозного расчета ВРБ (включая описанное в [8]) авторам неизвестно. Описана одна из версий модели продвижения границы эрозии бетона, применимая для случаев плоского бассейна расплава с малым аспектным отношением.

О ЗАДАЧЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭРОЗИИ БЕТОНА В КОНТАКТЕ С РАСПЛАВОМ АКТИВНОЙ ЗОНЫ РЕАКТОРА

Рассматриваемая система состоит из расплава, химически взаимодействующего с компонентами бетона, и бетона, прогреваемого потоком тепла от расплава. Пространственная схема представлена на рис. 1. Строение границы взаимодействия здесь не рассматривается. Состав расплава изменяется по мере взаимодействия с продуктами разложения бетона, включающими водяной пар. Метод расчета ВРБ обязан обеспечивать корректное моделирование нагрева массива бетона расплавом до плавления с учетом физико-химических характеристик, теплопереноса, выхода газа, перехода компонентов в расплав. Продвижение границы эрозии (плавления) бетона включает совокупность этих процессов: в контакте с расплавом бетон прогревается до плавления, после чего граница с расплавом перемещается, а ширина области прогрева постепенно стабилизируется. Темп продвижения границы находится в обратной зависимости от мощности источников тепла, основными из которых служат остаточное тепловыделение и химические реакции. Наряду с мощностью источников, важнейшей характеристикой, определяющей скорость эрозии бетона, служит его полная теплоем-

кость, включающая затраты тепла на нагрев, разложение и растворение компонентов в расплаве.

Зона прогрева бетона расплавом, определяемая теплопроводностью, узкая на начальной стадии ВРБ, когда мощность велика. Но прогрев может охватить всю оставшуюся толщину перекрытия ~1 м на поздней стадии процесса – через несколько дней или недель. Так как прочность бетона снижается практически до нуля при прогреве до 400°C [8], температура бетона должна определяться с достаточной точностью. Для целей ВРБ численные модели типа конечно-элементных требуют оптимизации, поскольку задача нестационарна, и необходимо разрешение ~1–4 мм, дающее слишком большое количество ячеек, даже в 2D-приближении. Заглубление разрешения до 1–10 см и более дает неконтролируемые искажения. В расчетных кодах, используемых в настоящее время (CORCON [10], MEDICIS [11], CorQuench [12], WECHSL [7]) зона прогрева обычно не моделируется явно, и модель продвижения 2D-границы эрозии основана на балансных соотношениях типа условия Стефана [13]. Новое положение граничной линии при неравномерном распределении граничного потока тепла находится геометрическими построениями, корректность которых оценивается на простых тестах.

Последовательный расчет продвижения границы плавления должен исходить из решения двумерной задачи теплопроводности. 3D-постановки могут быть сведены к 2D. В экономичной сеточной модели эрозии используется то, что зона прогрева сначала довольно узкая. Проблема сеточного разрешения устраняется путем ограничения расчетной сетки на приграничную зону прогрева небольшой ширины и регулярной перестройкой сетки, аналогично процедурам, давно применяемым в вычислительной гидродинамике [14]. Если разрешение сетки неизменно, то в 2D-геометрии количество узлов сетки сначала небольшое и увеличивается пропорционально размеру каверны. Это позволяет ускорить расчет глубокого проплавления при ВРБ на порядок по сравнению с фиксированной сеткой требуемого размера. Процедура разработана в 1D- и 2D-исполнениях. В данной работе использована 1D-модель, достаточно реалистичная с точки зрения большинства, хотя и не всех, вероятных конфигураций бассейна расплава в шахте ВВЭР-1000.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВА И БЕТОНА

Моделируемый состав расплава. Расплав на днище корпуса реактора представляет собой многокомпонентный раствор, в который входят компоненты топлива, управляющих элементов активной зоны реактора, стали конструкций, ра-

диоактивные продукты деления (ПД). В процессе ВРБ добавляются компоненты бетона. Элементный состав системы включает U и Zr, входящие в ядерное топливо (UO_2) и оболочки, Fe, Ni, Cr – основные компоненты нержавеющей стали, Al, Ca, Na, K, Si, Mg – основные элементы, продукты декомпозиции бетона, и продукты деления, представленные в модели 18 классами элементов [15]: Cs, I, Mo, Ru, Ba, Sr и др. Сюда входят также вода H_2O и оксиды CO и CO_2 , продуцирующие водород, кислород и углерод.

В модели рассматривается в общем случае трехфазная система, состоящая из двух конденсированных (оксидная и металлическая) и газовой фаз. Металлическая фаза расплава включает компоненты стали и оболочек: Fe, Ni, Cr, Zr, металлический уран, который может появиться в результате восстановления из UO_2 , а также металлы Al, Ca, Na, K и Si, которые являются продуктами восстановления из соответствующих оксидных компонентов бетона. Это возможно, когда металлическая фаза содержит значительное количество Zr, напрямую взаимодействующего с бетоном посредством реакций типа $Zr + SiO_2 = ZrO_2 + Si$. Кроме того, к металлической фазе следует отнести металлические ПД – Mo, Ru, Pd, Rh, Te.

В состав оксидной фазы, помимо топлива UO_2 и окисленной части циркония ZrO_2 , входят оксиды компонентов стали (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO) и продуктов деления, а также компоненты декомпозиции бетона Al_2O_3 , CaO, Na_2O , K_2O , SiO_2 , MgO, MnO. Кроме того, в случаях, когда в процессе окисления циркония кислородный потенциал оксидной фазы невысок, в оксидной фазе могут присутствовать в небольших количествах металлы Fe, Cr, Ni и другие.

Газовая фаза включает неконденсируемые H_2O , H_2 , O_2 , CO_2 , входящие в состав атмосферы над расплавом (азот не учитывается) или газовых пузырей, возникающих при взаимодействии расплава с бетоном, и около ста газообразных компонентов ПД, расплава и бетона.

Термодинамическое равновесие и расчет равновесного состава расплава. Предполагается, что концентрации примесей – продуктов деления – малы и слабо влияют на состояние системы, которое определяется взаимодействием и массопереносом основных компонентов. В задаче можно выделить три характерных масштаба времени, отвечающих:

- кинетике химических реакций τ^{kin} ,
- выравниванию состава за счет массопереноса (конвекции, диффузии) τ^{mass} ,
- радиоактивным превращениям τ^{rad} .

Газовыделение при взаимодействии расплава с бетоном эффективно выравнивает состав, и характерное время массопереноса τ^{mass} , оцененное как стократное время всплытия пузыря, не превышает ~ 100 с. При температурах расплава $T \sim 1700\text{--}2200$ К скорости химических реакций достаточно велики, чтобы выполнялось условие $\tau^{kin} \ll \tau^{mass}$, и на интервале времени $\sim \tau^{mass}$ система находилась в состоянии локального термодинамического равновесия. Радиоактивный распад ПД, являющихся компонентами расплава, приводит, кроме тепловыделения, к изменению элементного и, следовательно, молекулярного состава системы. Как показано в [15], времена жизни большинства нуклидов, ответственных за тепловыделение, отвечают неравенству $\tau^{mass} \ll \tau^{rad}$, и на временах $\sim \tau^{mass}$ в системе устанавливается термодинамически равновесное состояние, которое на масштабе τ^{rad} меняется квазистатически, по мере переноса компонентов расплава и изменений в изотопном и элементном составе, связанных с радиоактивным распадом.

В описании равновесия многокомпонентной, многофазной системы далее используются следующие обозначения: n_e – полное число элементов (одноатомные компоненты) в системе; n_p – число фаз в системе; n_s – полное число компонентов в системе; верхний индекс p задает номер фазы; нижние индексы нумеруют компоненты; $N_i^{(p)}$ – число молей компонента i в фазе p ; $N^{(p)} = \sum_{i \in I_p} N_i^{(p)}$ – суммарное количество молей в фазе p ; $x_i^{(p)} = N_i^{(p)} / N^{(p)}$ – мольная доля i -го компонента в p -й фазе; b_{ji} – стехиометрические коэффициенты, задающие число атомов i в молекуле j .

Для расчета параметров равновесного состояния $\{N^{(eq)}\}$ системы находится абсолютный минимум свободной энергии Гиббса G_{tot} , взятой как функция количества молей компонентов N_i , при заданных температуре T , давлении P_{tot} и элементном составе системы, который связан с компонентным составом соотношениями

$$E_i = \sum_p \sum_{j \in I_p} b_{ji} N_j^{(p)}.$$

Очевидное дополнительное условие состоит в положительности

$$N_j \geq 0, \quad j = 1, \dots, n_s.$$

Минимизация G_{tot} сводится к решению системы нелинейных алгебраических уравнений

$$A_i = K_i \prod_{j=1}^{n_e} (A_j)^{b_{ij}}, \quad (1)$$

где A_i – активность i -го вещества. Для компонентов конденсированной фазы активность пропорциональна мольной доле вещества

$$A_i = \gamma_i x_i^{(p)}, \quad (2)$$

где γ_i – коэффициент активности. В случае газовой фазы активность компонента A_i совпадает с его парциальным давлением, выраженным в атмосферах:

$$A_i = P_i / p_0 = x_i^{(g)} P_{\text{tot}} / p_0, \quad (3)$$

где $p_0 = 1.01325 \times 10^5$ Па, P_{tot} – полное давление в газовой фазе. В (3) использовано уравнение состояния идеального газа. Коэффициенты активности в уравнении (2) в общем случае являются функциями состава расплава и температуры. В работе используется упрощенная модель – коэффициенты $\gamma_i = 1$ для всех компонентов, за исключением основных ПД: Sr, Ba, Ce, La, Mo, Ru, которые описываются моделью неидеального раствора [15].

Константы равновесия K_i в уравнениях (1) зависят только от температуры и выражаются через изменение стандартной энергии Гиббса реакции образования вещества i :

$$K_i = \exp(-\Delta_f \mu_i^0 / RT), \quad \Delta_f \mu_i^0 = \mu_i^0 - \sum_{j=1}^{n_c} b_{ij} \mu_j^0,$$

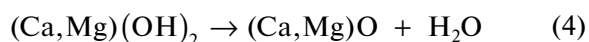
где $\mu_j^0(T)$ – химический потенциал, или энергия Гиббса одного моля чистого вещества j в стандартном состоянии, R – универсальная газовая постоянная. Данные о химических потенциалах чистых компонентов взяты из термодинамической базы ИВТАНТЕРМО [16, 17] и справочных изданий [18, 19].

РАСЧЕТ ПОЛНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ БЕТОНА

Модель фактического состава бетона. Бетон – это неоднородный, многокомпонентный и многофазный материал, состав которого существенно изменяется при нагревании. Состав бетона обычно дается в виде набора компонентов – продуктов его теплового разложения, называемых далее остаточными компонентами. Но исходный состав бетона включает соединения, отличные от остаточных компонентов. Основные физико-химические процессы, сопровождающие нагрев бетона и превращения соединений, следующие [8, 20]:

– испарение содержащейся в порах, связанной и адсорбированной воды при температуре около 400 К. Сюда же можно отнести дегидратацию гидроалюминатов, равно как и распад и перекристаллизацию гидросульфалюминатов кальция ($3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в диапазоне температур 473–673 К;

– разложение гидроксидов кальция и магния



при температурах около 760 и 520 К соответственно с образованием водяного пара;

– разложение карбонатов кальция и магния по реакции



при температурах ~1100 и ~560 К соответственно с образованием углекислого газа;

– оставшаяся оксидная матрица в контакте с расплавом плавится при температуре в пределах 1500–2400 К [8] для бетонов, используемых при строительстве АЭС. В контакте с расплавом плавление этих оксидов происходит растворением в оксидной фазе расплава.

Теплоемкость бетона связана с взаимодействием и поглощением тепла на трех уровнях структуры: 1) внутри остаточных компонентов; 2) внутри молекул соединений, при разложении которых образовались эти остаточные компоненты; 3) взаимодействие этих молекул, объединенных в агломераты не вполне определенной структуры, внутри которых находятся еще молекулы воды. Расчет теплоемкости на основе данной структуры практически невозможен. Расчет только по остаточному составу заведомо некорректен. Приближенный метод, взятый в настоящей работе, базируется на следующих предположениях:

- бетон полагается состоящим из соединений уровня 2 – например, для Ca это молекулы CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃;
- взаимодействие на уровне 3 не учитывается, вода рассматривается как отдельное соединение, основные энергозатраты связаны с ее испарением;
- теплоемкость соединений уровня 2 включает вклады остаточных компонентов, рассчитываемые по справочным данным в предположении аддитивности вкладов.

Это позволяет построить модель и ввести ее константы, практически не обращаясь к эмпирическим данным по теплоемкостям бетонов. Теплоты реакций разложения известны. При известном полном количестве остаточной воды неопределенным параметром остается количество химически несвязанной (“свободной”) воды, которое должно быть задано извне.

Пусть начальный состав бетона задан массовыми долями компонентов w_j , в частности, заданы доли оксидов кальция и магния, “свободной” и “связанной” ($\text{H}_2\text{O}^{(\text{bond})}$) воды и газообразного диоксида углерода: $w_{\text{CaO}}^{(0)}$, $w_{\text{MgO}}^{(0)}$, $w_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{free})}$, $w_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{bond})}$, $w_{\text{CO}_2}^{(0)}$. В исходном состоянии связанная вода содержится в бетоне в виде гидроксидов, а CO₂ есть продукт разложения карбонатов кальция и магния. По-

Таблица 1. Интервалы и теплоты разложения карбонатов и гидроксидов кальция и магния

Вещество	Вода (испарение)	Mg(OH) ₂	MgCO ₃	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
Интервал температур, К	400 ± 10	520 ± 20	560 ± 20	765 ± 25	1120 ± 40
Теплота разложения, кДж/моль (кДж/кг)	39.8 (2208)	77.8 (1049.7)	89.4 (1206.5)	100.9 (1361.3)	157.9 (2117.9)

этому полагается, что при температуре $T_0 = 298.15$ К оксиды кальция и магния входят в состав бетона в виде шести соединений: $(Ca, Mg)(OH)_2$, $(Ca, Mg)CO_3$ и $(Ca, Mg)O$. Весовые доли первых двух можно определить по начальным весовым долям связанной воды и диоксида углерода, полагая, что CO_2 и $H_2O^{(bond)}$ входят как соединения с кальцием и магнием:

$$w_{Me(OH)_2} = \alpha_{Me} w_{H_2O}^{(bond)} \frac{M_{Me(OH)_2}}{M_{H_2O}},$$

$$w_{MeCO_3} = \alpha_{Me} w_{CO_2}^{(0)} \frac{M_{MeCO_3}}{M_{CO_2}},$$

где символ Me обозначает Ca или Mg, параметр $\alpha_{Ca} = w_{CaO}^{(0)} / (w_{CaO}^{(0)} + w_{MgO}^{(0)}) = 1 - \alpha_{Mg}$, M_j – молярные массы компонентов (кг/моль). Весовые доли CaO и MgO в модельном составе бетона w_{CaO} и w_{MgO} определяются из условия сохранения массы Ca и Mg:

$$w_{MeO} = w_{MeO}^{(0)} - \alpha_{Me} \left(w_{H_2O}^{(bond)} \frac{M_{MeO}}{M_{H_2O}} + w_{CO_2}^{(0)} \frac{M_{MeO}}{M_{CO_2}} \right).$$

Интервалы температур и состав бетона при разложении. При нагреве бетона сначала испаряется свободная вода, потом начинают разлагаться гидраты кальция и магния с выходом воды. Далее разлагаются карбонаты кальция/магния, выходит углекислота. Затем начинается плавление (растворение) остаточных компонентов, в расплав поступают оксиды, включая окислы железа и кремния (SiO_2). В модели разложения бетона рассматриваются пять температурных интервалов, за которые состав претерпевает изменения. Это – интервал температур, в котором испаряется “свободная” вода, и четыре интервала разложения гидроксидов и карбонатов магния и кальция, параметры которых приведены в табл. 1. Теплоты разложения рассчитаны по данным ИВТАНТЕРМО [16, 17].

Полагается, что свободная вода испаряется в некотором интервале температур. Масса свободной воды $m_{H_2O}^{(free)}$ зависит от температуры по линейному закону

$$m_{H_2O}^{(free)}(T) = m_{H_2O}^{(free)}(T_0) \varphi(T, T_1, \delta T_1), \quad (6)$$

где по умолчанию $T_0 = 298.15$ К, $T_1 = 400$, $\delta T_1 = 10$ и введена функция

$$\varphi(T, T_1, \delta T_1) = \left[1 - \theta(T - T_1^-) \frac{T - T_1^-}{2\delta T_1} \right] \theta(T_1^+ - T), \quad (7)$$

$\theta(x)$ – функция Хэвисайда. Здесь и дальше используется обозначение $T_i^\pm = T_i \pm \delta T_i$.

В остальных температурных интервалах T_j^\pm , $j = 2-5$, перечисленных в табл. 1 (нумерация соответствует компонентам $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$), происходит разложение гидроксидов и карбонатов по реакциям (4), (5). При этом масса соединения m_j линейно убывает, а масса соответствующего оксида $m_{k(j)}$ ($k(2) = k(3) = MgO$, $k(4) = k(5) = CaO$) линейно растет с ростом температуры:

$$m_j(T) = m_j(T_j^-) \varphi(T, T_j, \delta T_j), \quad (8)$$

$$m_{k(j)}(T) = m_{k(j)}(T_j^-) + \frac{M_{k(j)}}{M_j} (m_j(T_j^-) - m_j(T)). \quad (9)$$

Соотношения (6)–(8) позволяют рассчитать температурную зависимость состава бетона, выраженного в форме массовых долей компонентов $w_j(T)$, и параметр $\mu(T) = \frac{m_{conc}(T)}{m_{conc}(T_0)}$, описывающий изменение массы бетона с температурой.

Плотность и полная теплоемкость бетона. Теплоемкость бетона вычисляется по аддитивной модели (см., например, [10]):

$$c_{mix}(T) = \sum_j w_j(T) c_j(T), \quad (10)$$

где суммирование выполняется по всем компонентам бетона с учетом описанной выше модификации исходного состава с весовыми долями $w_j(T)$. Теплоемкости компонентов $c_j(T)$ рассчитываются по данным, приведенным в ИВТАНТЕРМО [16, 17].

Температурная зависимость плотности бетона $\rho_{conc}(T)$ описывается уравнением

$$\rho_{conc}(T) = \rho_{conc}(T_0) \mu(T). \quad (11)$$

Данная формула дает изменение начальной плотности $\rho_{conc}(T_0)$, связанное с уходом газов, при сохранении объема, занимаемого бетоном. Энтальпия бетона определяется формулой

Таблица 2. Начальный состав известкового (L/S) бетона (мас. %)

Компонент	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Доля	35.8	31.3	3.6	0.48	1.44	1.22	0.082
Компонент	Cr ₂ O ₃	MnO	NiO	TiO ₂	H ₂ O ^(free)	H ₂ O ^(bond)	CO ₂
Доля	0.014	0.03	0.000	0.18	2	2.7	21.154

$$H_{\text{mix}}(T) = \sum_j m_j(T) h_j(T) + \Delta H_{\text{decomp}}(T), \quad (12)$$

где первое слагаемое соответствует аддитивной модели; $m_j(T)$ – массы компонентов бетона, зависимости которых от температуры даются уравнениями (6)–(9); $h_j(T)$ – удельные энтальпии компонентов, вычисленные по данным [16, 17] и удовлетворяющие условию $c_j(T) = dh_j(T)/dT$. Второе слагаемое – это сумма теплот испарения свободной воды и реакций разложения гидроксидов и карбонатов кальция и магния

$$\Delta H_{\text{decomp}}(T) = \sum_{k=1}^5 m_k(T_0) \Delta h_k [1 - \varphi(T, T_k, \delta T_k)],$$

где индексы $k = 1, \dots, 5$ соответствуют H₂O^{free}, Mg(OH)₂, MgCO₃, Ca(OH)₂, CaCO₃; Δh_k – удельные теплоты разложения, значения которых представлены в табл. 1. Следует отметить, что, вообще говоря, эти теплоты зависят от температуры и давления в газовой фазе, но температуру можно не учитывать, поскольку в интервалах разложения относительные изменения каждой из Δh_k не превышают 1%. В табл. 1 приведены значения Δh_k и характерных температур при $P_{\text{tot}} = 1$ атм. С ростом давления температуры разложения немного растут, удельные теплоты слабо убывают (~1% в диапазоне вариации $p \sim 1\text{--}4$ атм, рассматриваемом для ВРБ). Зависимость плотности от темпе-

ратуры необходима для расчета объемной теплоемкости бетона и энтальпии, используемой в численном расчете и для контроля баланса тепла.

ПРОВЕРКА МОДЕЛИ ТЕПЛОЕМКОСТИ

В качестве проверки даны результаты расчета теплоемкости известкового бетона (“Lime-Stone/CommonSand”: L/S [10]) с составом, приведенным в табл. 2.

На рис. 2 показано сравнение рассчитанной температурной зависимости теплоемкости L/S-бетона по модели (10) с теплоемкостью, вычисленной по линейной аппроксимации из обзора [20]:

$$c_p(T) = 710 + 0.83(T - 273). \quad (13)$$

Результаты удовлетворительно согласуются до температуры ~1100 К. Расхождение при росте температуры, видимо, связано с выходом за границы применимости линейной зависимости (13) при $T > 1000$ К, когда бетон уже практически разложился.

На рис. 3, 4 приведены расчетные температурные зависимости энтальпии и относительной плотности бетона $\mu(T)$; точки изломов на кривых соответствуют температурам разложения гидроксидов и карбонатов кальция и магния, скачки энтальпии связаны с поглощением теплот реакций разложения компонентов.

Неопределенными параметрами теплофизики разложения остаются теплоты растворения компонентов в расплаве, которые зависят также и от

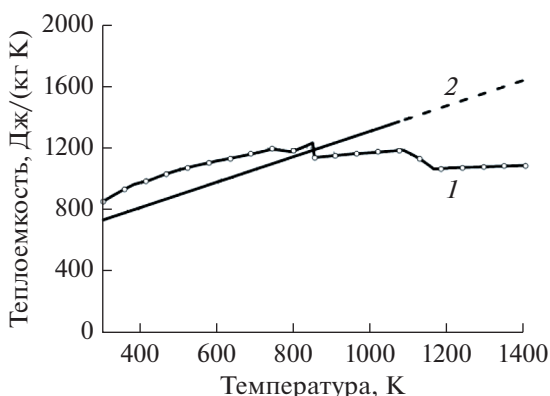


Рис. 2. Теплоемкость L/S-бетона: 1 – расчет, 2 – формула (13).

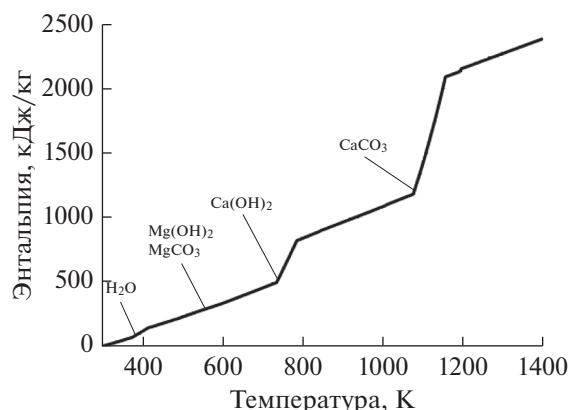


Рис. 3. Энтальпия L/S-бетона.

состава расплава и должны определяться по экспериментальным данным.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Учет теплофизики нагрева и разложения бетона.

Описанные выше превращения в бетоне протекают с поглощением тепла на некотором интервале температуры. Связь поглощенного тепла с температурой учитывается моделью эффективной теплоемкости, вводимой с помощью энтальпии материала $H(T)$. Как и в (12), $H(T)$ представляется в виде суммы двух слагаемых, одно из которых включает температурную зависимость удельной теплоемкости, вычисляемой по (10), второе – эффективную теплоемкость на температурном интервале данного превращения, учитывающую поглощение теплот превращений. В расчете формула (12) используется для единицы объема и учитывает также полную теплоту плавления:

$$H(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^T \rho(T)(c_p(T) + \sum_{k=1}^6 H_L^{(k)} \tilde{c}_k(T)) dT. \quad (14)$$

Здесь $\rho(T)$ – текущая плотность бетона; $H_L^{(k)}$, $k = 1, \dots, 6$ – теплоты превращений при соответственно испарении воды, разложении $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgCO_3 и при плавлении/растворении всех компонентов в расплаве; T_{ref} – температура отсчета энтальпии. Функции \tilde{c}_k заданы каждая на своем температурном интервале, вне которого они нулевые, а внутри имеют вид косинусоиды на отрезке $[-\pi/2, \pi/2]$ с нормировкой под длину интервала $\Delta T_L^{(k)}$, соответствующего данной температуре превращения $T_L^{(k)}$. Интеграл от \tilde{c}_k по интервалу нормирован на единицу:

$$\int_{T_L^{(k)} - \Delta T_L^{(k)}/2}^{T_L^{(k)} + \Delta T_L^{(k)}/2} \tilde{c}_k(T) dT = 1. \quad (15)$$

Плотность рассчитывается по (11) с учетом ухода газов, которые служат одним из источников массы в модели термодинамики расплава. Процесс плавления/растворения компонентов в расплаве сложен и происходит на широком температурном интервале (до $\Delta T_L^{(6)} = 1000$ К [8]). Данные по температурам и энтальпиям растворения компонентов бетона в расплаве определенного состава редки, и модель, в которой плавление/растворение трактуется как один процесс со средним интервалом и теплотой превращения, широко применяется. Средние теплоты и интервалы плавления оцениваются по экспериментам.

Одномерная модель перемещаемой границы ВРБ.

Расплав в контакте с бетоном прогревает его с

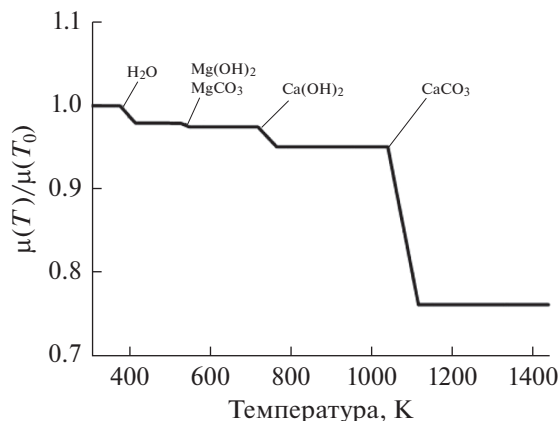


Рис. 4. Относительное изменение плотности бетона.

границы. При постоянном потоке тепла от расплава распределение температуры в зоне прогрева бетона стабилизируется, и граница взаимодействия продвигается вглубь бетона с некоторой установившейся скоростью u_L . Суммируя затраты тепла на нагрев, разложение и плавление бетона от начальной температуры до полного плавления в некоторую эффективную теплоту плавления H_L^{eff} , вводя среднюю плотность бетона ρ_{sol} и поток тепла f_{in} от расплава к бетону ($\text{Вт}/\text{м}^2$), можно выразить поток через среднюю скорость продвижения границы:

$$f_{\text{in}} = \rho_{\text{sol}} H_L^{\text{eff}} u_L. \quad (16)$$

При большой величине f_{in} ширина зоны прогрева расплава пренебрежимо мала относительно толщины бетонной стены или перекрытия, и соотношение (16) применимо. Но по мере снижения f_{in} , а также в случае большой теплопроводности твердого материала (стальная стенка шахты реактора ВВЭР) зона прогрева может быть широкой и неоднородной вдоль границы. Для учета этого решается полная задача теплопроводности в бетонной или стальной стенке, в которой заданный граничный поток тепла выражается в виде условия второго рода на границе расплава–стенка $\partial\Omega_m$:

$$f_{\text{in}}(x) = -\lambda_{\text{sol}} \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{x \in \partial\Omega_m}.$$

Здесь λ_{sol} – теплопроводность твердой фазы на границе контакта расплава с бетоном, взятая при некоторой эффективной температуре растворения T_{liq} . Задача решается методом конечных элементов. Затраты тепла на нагрев, химическое разложение, испарение воды и плавление бетона учтены в вычисляемой эффективной теплоемкости, фигурирующей в (14). Формула (16) используется для контроля баланса тепла при вычисленной скорости продвижения границы взаимодействия.

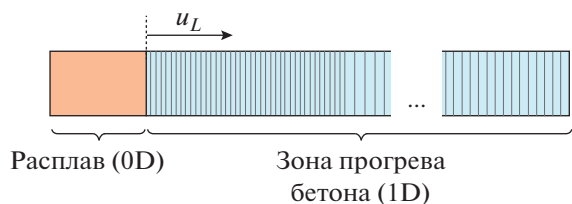


Рис. 5. Фрагмент сетки для расчета 1D-задач ВРБ (200 конечных элементов).

В численной процедуре расчета с подвижной границей решение ищется только в приграничной зоне прогрева. Здесь приведена одномерная формулировка, моделирующая случай, когда через боковые стенки бассейна расплава уходит малая доля полной мощности источника, а неоднородность мощности, идущей в бетон, мала вдоль горизонтальной границы. Расчетная сетка состоит из одного ряда конечных элементов переменной толщины (рис. 5) суммарной длины, равной оцениваемой толщине зоны прогрева. В случае нескольких слоев бетона различных типов вводятся подобласти со своими параметрами.

По мере плавления бетона слева и прогрева справа сетка конечных элементов достраивается справа и обрезается слева: “расплавленные” конечные элементы удаляются, граница взаимодействия и сетка вместе с рассчитанным профилем температуры перемещаются вправо на один конечный элемент.

РАСЧЕТ МОДЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ВРБ

Проверка корректности работы модели термодинамики и модели плавления бетона проведена на модельной одномерной задаче о продвижении границы расплава при следующих данных.

- Одномоментное поступление 50 т железа в смеси с 20 т циркония при температуре $T = 2000$ К, что моделирует проплавление корпуса ВВЭР и вытекание металлического слоя расплава (см. примеры расчетов в [6, 15]).

- Мощность остаточного тепловыделения ПД постоянна и равна 15 МВт.

- Состав бетона включает компоненты (в %): Fe_2O_3 (4.31), K_2O (3.74), Na_2O (1.40), CaO (14.36), MgO (3.85), SiO_2 (56.06), Al_2O_3 (6.98), CO_2 (1.37), H_2O (7.93).

- Площадь бассейна расплава соответствует площади пола бетонной шахты – 31.5 м².

Для ускорения расчета в данном модельном примере мощность источника тепла в металлическом расплаве взята большей, чем это следует из оценок [15]. Состояние расплава рассчитывается по нульмерной модели, аналогичной используемой в других кодах [8].

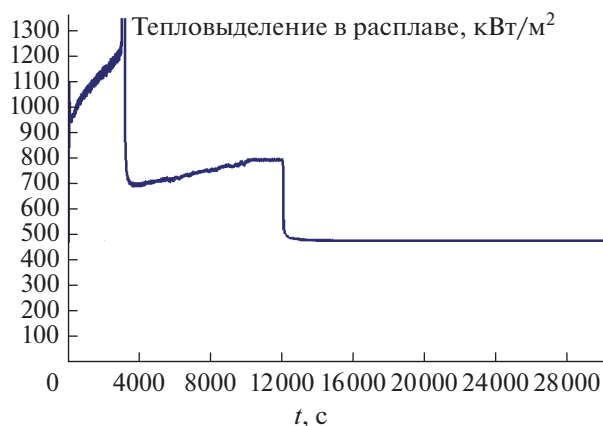


Рис. 6. Полный источник тепла в расплаве на 1 м² поверхности.

Результаты приведены на рис. 6–10. Рис. 6 показывает полный источник тепла в расплаве, включающий источник от химических реакций и остаточное тепловыделение. В данном расчете постепенность истощения реагентов не учитывалась, и поступающие в расплав порции газа от разложения бетона (пар и углекислота) реагировали практически полностью в соответствии с активностями Zr и Si. Два участка роста и спада мощности скоррелированы с поэтапным истощением Zr и Si, как это видно из графиков рис. 8. К моменту времени $t = 12000$ с Zr и Si в расплаве окислены и источник тепла на графике близок к задаваемой мощности остаточного тепловыделения – 482 кВт/м² × 31.5 м² = 15180 кВт.

Проверки модели продвижения границы проводились по выполнению соотношения (15), в котором полная теплота превращения (14) вычисляется в начале расчета, а средняя скорость продвижения границы определяется по положению крайнего узла сетки на границе взаимодействия. Уравнения (14)–(16) связывают работу трех вычислительных процедур:

- расчет теплоемкости и интегральной теплоты плавления бетона;

- расчет температуры в бетоне с использованием полученной теплоемкости;

- расчет продвижения границы при нагреве до критериальной температуры, равной 1400 К.

Степень согласованности работы этих процедур демонстрирует рис. 7, на котором изображена зависимость от времени скорости границы бетона, вычисленная двумя способами: по уравнению (15) через поток тепла в бетон и интегральную теплоту (14) и по движению границы в конечно-элементном расчете. Рост скорости связан с химическим тепловыделением в расплаве: тепловыделение в реакциях сначала циркония, затем кремния несколько ускоряет прогрев, что отчасти убыстряет

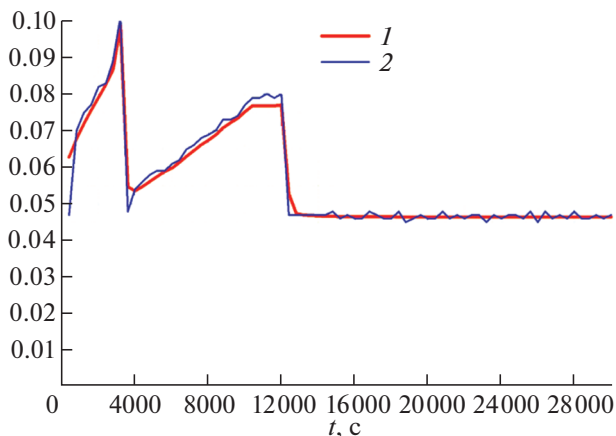


Рис. 7. Скорость границы бетона (мм/с), вычисленная по движению границы (1) и по потоку тепла (2).

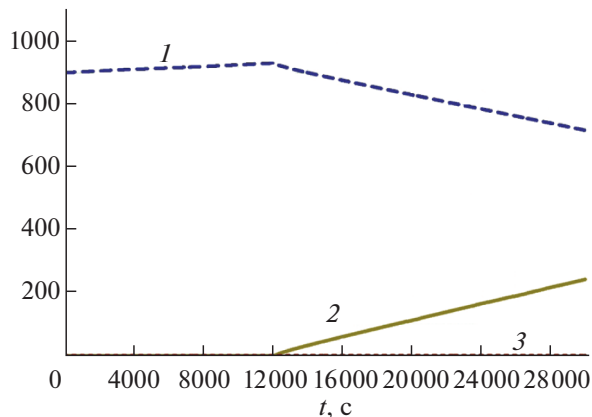


Рис. 9. Зависимости от времени масс соединения железа (кмоль): 1 – Fe, 2 – FeO, 3 – Fe₂O₃.

плавление. В результате скорость продвижения границы медленно растет. Источник, связанный с реакцией с цирконием, более мощный, и, когда Zr исчерпан, поток тепла резко падает, что замедляет и плавление. Тут вступает менее мощный источник, связанный с реакцией с кремнием, и картина повторяется, но с меньшим ростом скорости, до истощения кремния при $t = 12000$ с. Мелкие колебания связаны с дискретностью аппроксимации положения границы. После начального установления профиля температуры (около 300 с) вычисленные скорости совпадают с достаточной точностью.

Последовательность реакций иллюстрируют рис. 8–10, на которых даны изменения во времени полных масс компонентов расплава (кмоль) во всей шахте. Для газообразных компонентов (водород, углекислота) указана их наработка. На рис. 8 представлены зависимости от времени содержания компонентов системы, связанных с ос-

новными реакциями окисления и восстановления в расплаве, в которых участвуют вода, цирконий, кремний. До окисления циркония весь кислород воды уходит на реакцию с ним – высвобождается водород. Цирконий забирает кислород также у оксида кремния, и в расплаве появляется чистый кремний. После окисления циркония выходящий пар окисляет кремний, после окисления кремния – железо.

Вследствие существенно меньшей активности железа, чем циркония и кремния, его окисление в расплаве до истощения Zr и Si нулевое, а поступающий с бетоном окисел железа Fe₂O₃ полностью восстанавливается цирконием и кремнием, и до истощения кремния ($t = 12000$ с) масса железа даже растет, а масса оксида FeO почти нулевая (рис. 9).

Что касается генерации водорода, то до полного окисления циркония и кремния весь пар отдает свой кислород, но, когда из металлов в расплаве остается только железо (менее активное), на выходе появляется вода, а темп генерации водорода снижается (рис. 8). Окисление железа паром – это

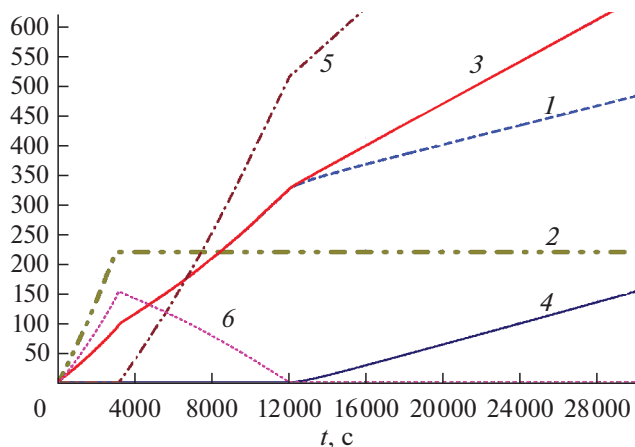


Рис. 8. Зависимости от времени масс компонентов системы (кмоль): 1 – H₂; 2 – ZrO₂; 3 – H₂O, бетон; 4 – H₂O, расплав; 5 – SiO₂; 6 – Si.

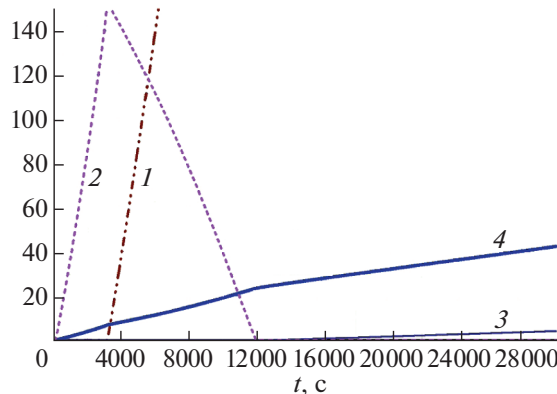


Рис. 10. Зависимости от времени масс кремния и углерода (кмоль): 1 – SiO₂, 2 – Si, 3 – CO₂, 4 – CO.

единственная реакция, продуцирующая водород в заметном количестве на больших временах при ВРБ. Как видно из рис. 10, углерод, выходящий в виде двуокиси, в расплаве в основном переходит в монооксид СО. Водород и монооксид углерода — это все горючие газы, продуцируемые при ВРБ.

Таким образом, модели термохимии разложения бетона и взаимодействия расплава с продуктами разложения и процедура численного решения уравнения теплопроводности с эффективной теплоемкостью и перестройкой сетки работают в полном качественном соответствии с ожидаемым. Количественные балансы масс компонентов и тепла сохраняются с достаточной точностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны три модели для корректного расчета взаимодействия расплав—бетон:

— модель термохимии взаимодействия расплава с продуктами разложения бетона, автоматически учитывающая очередность реакций и энтальпию (теплоты реакций);

— модель температурной зависимости плотности и теплоемкости бетона при его тепловом разложении. Используются данные только по термодинамическим свойствам остаточных компонентов, образующихся при его разложении;

— модель продвижения границы эрозии бетона, учитывающая его прогрев с необходимым пространственным разрешением.

Модель термохимии и теплофизики бетона исходит из естественных предположений о составе бетона и термодинамических данных по простым веществам, вследствие чего является универсальной и в рамках сделанных предположений не зависит от состава бетона. Температура и энтальпия растворения остаточных компонентов бетона в расплаве требуют дополнительных данных. Модель продвижения границы бетона вкупе с процедурой перестройки сетки позволяет проводить расчеты длительного взаимодействия расплав—бетон с малыми затратами процессорного времени (в приведенном случае — около 1 мин). Эти модели пригодны в качестве ядра уточненной интегральной методики расчета процессов при ВРБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорук Д.Г., Кондратенко П.С. Эффект фокусировки в теплоотдаче многокомпонентной жидкости с внутренними источниками тепла // ТВТ. 2001. Т. 39. № 1. С. 161.
2. Theofanous T.G., Liu C., Additon S., Angelini S., Kymiliinen O., Salmassi T. In-vessel Coolability and Retention of a Core Melt // Nucl. Eng. Des. 1997. V. 169. P. 1.
3. Григорук Д.Г., Стрижов В.Ф., Филиппов А.С. Численное исследование теплоотдачи расслоенного расплава с объемным тепловыделением в нижнем слое // ТВТ. 2008. Т. 46. № 3. С. 427.

4. Кондратенко П.С., Никольский Д.В., Самхарадзе Н.Н., Чижев М.Е. Свободная конвекция тепловыделяющей жидкости в полусферическом замкнутом объеме // ТВТ. 2011. Т. 49. № 5. С. 751.
5. Каменская Д.Д., Филиппов А.С. Радиационный теплообмен в газовой полости над расплавом активной зоны реактора при тяжелой аварии // Атомная энергия. 2019. Т. 126. № 6. С. 311.
6. Мосунова Н.А., Стрижов В.Ф., Филиппов А.С. Моделирование расплава в корпусе ВВЭР в коде СОКРАТ/HEFEST // Изв. РАН. Энергетика. 2010. № 3. С. 43.
7. Foit J.J., Reimann M., Adroguer B., Cenerino G., Stiefel S. The WECHSL-Mod3 Code: a Computer Program for the Interaction of a Core Melt with Concrete Including the Long Term Behavior; Model Descriptions and User's Manual // FZKA. Germany. 1995. 5416.
8. State-of-the-Art Report on Molten Corium Concrete Interaction and Ex-Vessel Molten Core Coolability. NEA/CSNI/R(2016)15. NEA No. 7392.
9. Система предотвращения раннего байпасирования ГО в случае попадания расплавленных масс активной зоны из шахты реактора в каналы вне гермообъема. Защита каналов ионизационных камер АКНП. Отчет по расчетно-аналитическому обоснованию модификации (количество и места установки оборудования, оценка эффективности в условиях тяжелой аварии). Ae 16643-4/Dok. SKODA JS a.s. 2017. С. 25.
10. Bradley D.R., Gardner D.R., Brockmann J.E., Griffith R.O. CORCON—Mod3: An Integrated Computer Code for Analysis of Molten Core — Concrete Interaction. User's manual. NUREG/CR—5843, SAND92—9167. Albuquerque: SNL, 1993.
11. Duval F., Cranga M. ASTEC V2 MEDICIS MCCI Module. Theor. Manual. NT DPAM/SEMIC 2008-102.
12. Farmer M.T. The CORQUENCH Code for Modeling of Ex-Vessel Corium Coolability Under Top Flooding Conditions, Code Manual — Version 3.03. OECD/MCCI-2010-TR03, 2010.
13. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
14. ANSYS Fluent Theory Guide, Release 14.5. ANSYS, Inc., 2012.
15. Ozrin V.D., Tarasov V.I., Filippov A.S., Moiseenko E.V., Tarasov O.V. Distribution of Fission Product Residual Decay Heat in Stratified Core Melt of LWR and its Influence on Sidewall Heat Flux // Nucl. Eng. Des. 2013. V. 261. P. 107.
16. Gurvich L.V., Veitz I.V. et al. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th ed. N.Y.—London: Hemisphere Publ. Co., 1989.
17. Gurvich L.V., Iorish V.S. et al. IVTANTHERMO — A Thermodynamic Database and Software System for Personal Computer. User's Guide. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1993.
18. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products. North-Holland, 1990. 696 p.
19. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. N.Y.: VCH Publ., Inc., 1995. 1900 p.
20. Онуфриев С.И., Петухов В.А. Теплофизические свойства бетонов для АЭС. Препринт № 1-484. М.: ОИВТ РАН, 2005.

УДК 536.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОЛУПРОЗРАЧНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОХЛАЖДАЕМУЮ КРИВОЛИНЕЙНУЮ ПОДЛОЖКУ

© 2022 г. Г. Н. Кувыркин, И. Ю. Савельева, А. В. Журавский*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия***E-mail: zhuravskii_a@bmstu.ru*

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 10.06.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Построена модель теплообмена при осаждении полупрозрачного материала на охлаждаемую криволинейную подложку. В модели учтены все основные теплофизические процессы: конвективный теплообмен, тепло- и массоперенос при осаждении частиц на подложку, а также теплообмен излучением с учетом оптических свойств наносимого полупрозрачного покрытия. Для разработанной математической модели приведено численное решение, позволяющее получить распределение температуры по толщине подложки и покрытия в любой момент времени. Представлены и проанализированы результаты численного расчета с использованием построенного вычислительного алгоритма. Выявлено влияние формы подложки и скорости осаждения на распределение температуры в покрытии. Показана зависимость температуры наращиваемого покрытия от его оптических характеристик. Проведено сравнение результатов моделирования с известными экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364422020120

ВВЕДЕНИЕ

Газофазное осаждение является одной из аддитивных технологий и представляет собой нанесение покрытия на охлаждаемую поверхность путем осаждения материала покрытия из газовой фазы в результате физических или химических процессов [1]. Процесс газофазного осаждения проводится в вакууме или в атмосфере рабочего газа при достаточно низком давлении. По сравнению с традиционными методами нанесения покрытий газофазное осаждение обладает такими преимуществами, как возможность изготовления изделий произвольно сложной формы без создания специальной технологической оснастки и эффективность использования осаждаемого сырья. Изначально метод применялся для осаждения чистых металлов из их паров в вакууме. В настоящее время метод получил широкое развитие и активно используется для нанесения покрытий различной структуры, в том числе и многослойной. Важно отметить, что физические свойства полученных композиций существенно отличаются как от характеристик исходных материалов [2], так и от характеристик покрытий, наносимых традиционными методами. Газофазный метод позволяет получать материалы и покрытия без структурных дефектов, которые оказывают значительное влияние на теплофизические характеристики, как показано в работе [3]. Поэтому технология га-

зофазного осаждения получила широкое распространение в тех отраслях промышленности, в которых требуется нанесение максимально однородных и качественных покрытий.

Одной из важных областей применения газофазных методов является нанесение различных оптических пленок, так как высокая однородность получаемых покрытий позволяет свести к минимуму их дефекты. В работах [4, 5] рассмотрено химическое осаждение из паровой фазы тонких пленок оксида цинка, проведено исследование оптических свойств полученных покрытий различными методами. Многие работы посвящены исследованию теплообмена в полученных, в том числе и газофазным методом, многослойных композитах. В [6] изучены тепловые процессы в многослойном композите с учетом анизотропии материала. В [7] температурное состояние многослойного композита рассмотрено с учетом сложного теплообмена на свободной границе. Моделированию и анализу процессов осаждения посвящены работы [8–10]. В [8] исследуются свойства полученных магнетронным напылением покрытий. В [9] рассмотрено формирование металлических кластеров при осаждении из паровой фазы. В [10] представлен процесс осаждения покрытия, проведено сравнение теоретических данных с результатами эксперимента.

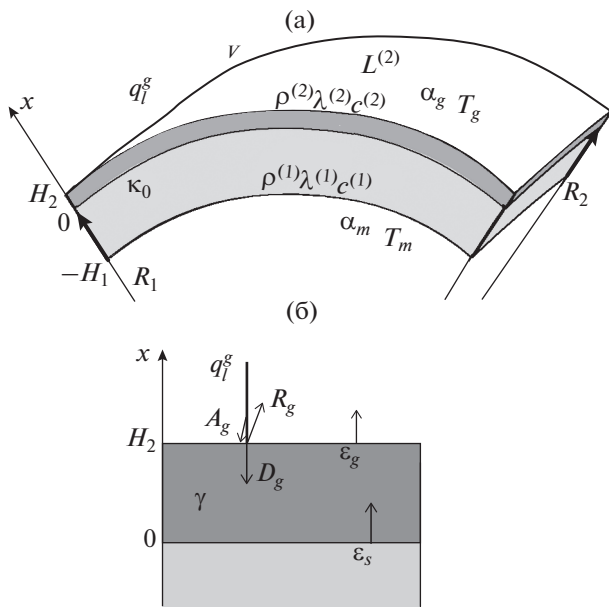


Рис. 1. Нарастающая криволинейная подложка толщиной H_1 , на которую наносится покрытие толщиной H_2 – (а) и (б) – излучение газа, падающее на поверхность подложки (поглощенное, пропущенное, отраженное), и излучение подложки.

Свойства полученных газофазным методом покрытий зависят не только от свойств исходных материалов, но и от условий нанесения. Оптические и механические характеристики полученных изделий могут существенно отличаться в зависимости от метода и условий осаждения. Поэтому возникает необходимость в создании новых математических моделей, описывающих процесс газофазного осаждения с учетом всех наиболее существенных особенностей процесса.

Во многих работах этого направления, как правило, не учтены особенности теплообмена газа с поверхностью, в то время как температура поверхности, на которой происходит осаждение, является одним из основополагающих факторов, определяющих структуру пленки. В работе [11] приведены граничные условия, наиболее полно соответствующие реальному процессу осаждения на криволинейную подложку для локальной модели теплопроводности. В [12] учтено влияние диффузионных процессов на распределение температуры в подложке. В данной работе составлена математическая модель осаждения на подложку полупрозрачного покрытия и рассмотрено влияние оптических свойств материала на распределение температуры.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается криволинейная подложка (рис. 1) толщиной H_1 и главными радиусами

кривизны поверхности R_1, R_2 , на поверхность которой осаждается из газовой фазы полупрозрачный материал с постоянной скоростью v , создавая покрытие толщиной $H_2 = H_2(t) = vt$. Принято допущение о постоянстве температур газа T_m и охлаждающей среды T_g .

Вводится криволинейная ортогональная система координат так, чтобы ось Ox была направлена по нормали к поверхности подложки. Начало координат $x = 0$ соответствует внешней поверхности подложки в начальный момент времени.

На внутренней поверхности подложки $x = -H_1$ происходит конвективный теплообмен с охлаждающей средой. На внешней поверхности $x = H_2(t)$ из-за высокой температуры газа необходимо помимо конвективного теплообмена и тепло- и массопереноса учитывать теплообмен излучением, причем излучает как газ, так и поверхность, на которую осаждается материал. Так как наносимое покрытие является полупрозрачным, то излучение газа q_g^s , падающее на подложку, распадается на поглощенное, пропущенное и отраженное с коэффициентами A_g, D_g, R_g соответственно, причем $A_g + D_g + R_g = 1$. В силу принятых допущений переизлучение, связанное с отражением теплового потока в газовую среду, не учитывается.

Принимается гипотеза идеального теплового контакта между подложкой и полупрозрачным покрытием, имеющими, в общем случае, различную теплопроводность $\lambda^{(k)}$ ($k = 1$ для подложки, $k = 2$ для покрытия). В точке контакта также необходимо учесть излучение материала подложки $\epsilon_s \sigma_0 T_c^4$ в полупрозрачную среду. Здесь ϵ_s – коэффициент излучения подложки; $T_c = T_c(t) = T(t, 0)$ – температура в точке контакта.

Для тонкостенной подложки справедливо уравнение теплопроводности [13]

$$c^{(k)} \rho^{(k)} \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial q^{(k)}}{\partial x} - 2\kappa(x)q^{(k)}, \tag{1}$$

где $c^{(k)}$ – удельная массовая теплоемкость, $\rho^{(k)}$ – плотность, $T = T(t, x)$ – температура, t – время, x – координата, $q^{(k)}$ – проекция вектора плотности теплового потока на ось Ox .

Уравнение (1) справедливо для материала подложки ($k = 1$) и наносимого покрытия ($k = 2$) при условии, что толщина подложки значительно меньше радиуса кривизны $H_1 \ll |1/\kappa(x)|$. В этом случае можно принять среднюю кривизну эквидистантного сечения подложки постоянной по толщине:

$$\kappa(x) \approx \kappa(0) = \kappa_0 = (1/R_1 + 1/R_2)/2. \tag{2}$$

Тепловой поток в подложке находится по закону Фурье

$$q^{(1)} = -\lambda^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{3}$$

В тепловом потоке в полупрозрачном покрытии учитываются теплопроводность и лучистый тепловой поток, который изменяется по толщине покрытия по закону Бугера [14], причем излучает как газ, так и поверхность подложки:

$$q^{(2)} = -\lambda^{(2)} \frac{\partial T}{\partial x} - D_g q_l^g \exp(-\gamma(H_2 - x)) + \varepsilon_s \sigma_0 T_c^4 \exp(-\gamma x), \tag{4}$$

где γ – показатель поглощения полупрозрачного покрытия.

Учитывая (1)–(4), получаем уравнения теплопроводности для подложки и покрытия

$$\begin{cases} c^{(1)} \rho^{(1)} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + 2\kappa_0 \left(\lambda^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x} \right); \\ x \in (-H_1, 0); \quad c^{(2)} \rho^{(2)} \frac{\partial T}{\partial t} = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda^{(2)} \frac{\partial T}{\partial x} + D_g q_l^g \exp(-\gamma(H_2 - x)) - \varepsilon_s \sigma_0 T_c^4 \exp(-\gamma x) \right) + \\ + 2\kappa_0 \left(\lambda^{(2)} \frac{\partial T}{\partial x} + D_g q_l^g \exp(-\gamma(H_2 - x)) - \varepsilon_s \sigma_0 T_c^4 \exp(-\gamma x) \right); \quad x \in (0, H_2). \end{cases} \tag{5}$$

Для системы (5) условие теплового контакта представляется в виде

$$\begin{cases} T(t, 0 - 0) = T(t, 0 + 0); \\ \lambda^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0-0} = \\ = \left(\lambda^{(2)} \frac{\partial T(x)}{\partial x} + D_g q_l^g \exp(-\gamma H_2) - \varepsilon_s \sigma_0 T_c^4 \right) \Big|_{x=0+0}. \end{cases} \tag{6}$$

Граничные условия:

$$\begin{cases} \lambda^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-H_1} = \alpha_m (T(t, -H_1) - T_m); \\ \lambda^{(2)} \frac{\partial T(x)}{\partial x} \Big|_{x=H_2} = \alpha_g (T_g - T(t, H_2)) - \\ - \varepsilon_g \sigma_0 T^4(t, H_2) + A_g q_l^g + \\ + c^{(2)} \rho^{(2)} \nu (T_g - T(t, H_2)) + \rho^{(2)} \nu L^{(2)}, \end{cases} \tag{7}$$

где ε_g – коэффициент излучения покрытия; $L^{(2)}$ – удельная теплота фазового перехода для осаждае-

мого вещества; α_g, α_m – коэффициенты конвективного теплообмена газа с поверхностью подложки и подложки с охлаждающей средой.

Распределение температуры в подложке в начальный момент времени можно получить решением стационарного уравнения теплопроводности для неподвижных границ при отсутствии осаждения вещества:

$$\begin{cases} \frac{d}{dx} \left(\lambda^{(1)} \frac{dT_0}{dx} \right) + 2\kappa_0 \lambda^{(1)} \frac{dT_0}{dx} = 0; \quad x \in (-H_1, 0); \\ \lambda^{(1)} \frac{dT_0}{dx} \Big|_{x=-H_1} = \alpha_m (T_0(-H_1) - T_m); \\ \lambda^{(2)} \frac{dT_0}{dx} \Big|_{x=0} = \alpha_g (T_g - T_0(0)) - \varepsilon_g \sigma_0 T_0^4(0) + A_g q_l^g. \end{cases} \tag{8}$$

В результате решения системы (8) получается начальное распределение температуры $T_0(x)$ в подложке.

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Численный алгоритм решения уравнения теплопроводности (5) с граничными условиями (6), (7) построен с использованием интегро-интерполяционного метода [15–17]. Сетка по пространству вводится таким образом, что за каждый промежуток времени τ на внешнюю сторону подложки наносится слой вещества толщиной $h_2 = \nu \tau$:

$$\begin{aligned} \omega_h = \{x_i = -H + ih_1, \quad i = 0 \dots N_1, \quad h_1 = H/N_1; \\ x_i = (i - N_1)h_2, \quad i = N_1 + 1 \dots N_1 + N_2, \quad h_2 = \nu \tau\}. \end{aligned}$$

Проинтегрируем первое уравнение системы (5) на отрезке $[x_{i-1/2}, x_{i+1/2}]$ по пространству и $[t_j, t_{j+1}]$ по времени (здесь $t_{j+1} - t_j = \tau$). Перейдем от непрерывной функции $T(t, x)$ к сеточной u_i^j . Введем обозначения $u = u_i^j, \hat{u} = u_i^{j+1}, \hat{u}_+ = u_{i+1}^{j+1}, \hat{u}_- = u_{i-1}^{j+1}$. Обозначим $u_c = u_{N_1}^j$ и $u_g = u_{N_1+N_2}^j$ температуру контакта двух сред и температуру внешней поверхности покрытия, контактирующей с газовой средой, соответственно. Толщина покрытия вычисляется на каждом шаге по формуле $H_2 = \nu \tau N_\tau$, (N_τ – число шагов по времени).

После интегрирования первого уравнения системы (5) получаем

$$\begin{aligned} c^{(1)} \rho^{(1)} \frac{\hat{u}_i - u_i}{h_1} \tau = \\ = \left(\lambda^{(1)} \frac{\hat{u}_+ - \hat{u}}{h_1} - \lambda^{(1)} \frac{\hat{u} - \hat{u}_-}{h_1} \right) + 2\kappa_0 \lambda^{(1)} \left(\frac{\hat{u}_+ - \hat{u}_-}{2} \right)_i. \end{aligned}$$

Второе уравнение системы (5) имеет следующий разностный аналог:

$$c^{(2)}\rho^{(2)}\frac{\hat{u}_i - u_i}{\tau}h_2 = \lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u}_+ - \hat{u}}{h_2}\right)_i - \lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u} - \hat{u}_-}{h_2}\right)_i + D_g q_i^g \times (\exp(-\gamma(H_2 - x_{i+1/2})) - \exp(-\gamma(H_2 - x_{i-1/2}))) - \varepsilon_s \sigma_0 \hat{u}_c^4 (\exp(-\gamma x_{i+1/2}) - \exp(-\gamma x_{i-1/2})) + 2\kappa_0 \left(\lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u}_+ - \hat{u}_-}{2}\right) + (D_g q_i^g \exp(-\gamma(H_2 - x_i)) - \varepsilon_s \sigma_0 \hat{u}_c^4 \exp(-\gamma x_i))h_2\right).$$

Данная разностная схема является нелинейной из-за слагаемого, содержащего \hat{u}_c^4 . Для упрощения численных расчетов разностную схему можно линеаризовать следующим образом [14]:

$$\hat{u}_c^4 \approx u_c^4 + 4u_c^3(\hat{u}_c - u_c) = u_c^4 + 4u_c^3\hat{u}_c - 4u_c^4 = u_c^3(4\hat{u}_c - 3u_c). \tag{9}$$

Такая линеаризация применима на поздних этапах расчета, когда температура выходит на стационарное значение и слабо зависит от времени. На начальных этапах обычно требуется построение внутреннего итерационного процесса.

Аппроксимация условия идеального теплового контакта [16] такова:

$$\left(c^{(1)}\rho^{(1)}\frac{h_1}{2} + c^{(2)}\rho^{(2)}\frac{h_2}{2}\right)\frac{\hat{u}_{N_1} - u_{N_1}}{\tau} = \lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u}_+ - \hat{u}}{h_2}\right)_{N_1} - \lambda^{(1)}\left(\frac{\hat{u} - \hat{u}_-}{h_1}\right)_{N_1} + D_g q_i^g \exp(-\gamma(H_2 - x_{N_1+1/2})) - \varepsilon_s \sigma_0 \hat{u}_c^4 \exp(-\gamma x_{N_1+1/2}) + 2\kappa_0 \left(\lambda^{(1)}\left(\frac{\hat{u} - \hat{u}_-}{2}\right)_{N_1} + \lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u}_+ - \hat{u}}{2}\right)_{N_1} + (D_g q_i^g \exp(-\gamma H_2) - \varepsilon_s \sigma_0 \hat{u}_c^4)\frac{h_2}{2}\right). \tag{10}$$

Аппроксимация левого граничного условия:

$$c^{(1)}\rho^{(1)}\frac{\hat{u}_0 - u_0}{\tau}\frac{h_1}{2} = \left(\lambda^{(1)}\frac{\hat{u}_1 - \hat{u}_0}{h_1} - \alpha_m(\hat{u}_0 - T_m)\right) + 2\kappa_0\lambda^{(1)}\frac{\hat{u}_1 - \hat{u}_0}{2}.$$

При построении разностной схемы для аппроксимации правого граничного условия важно обратить внимание на две сложности: нелинейность по температуре из-за учета излучения подложки и движение границы покрытия:

$$c^{(2)}\rho^{(2)}\frac{\hat{u}_{N_1+N_2} - u_g}{\tau}h_2 = \alpha_g(T_g - \hat{u}_{N_1+N_2}) - \varepsilon_g \sigma_0 \hat{u}_g^4 + A_g q_i^g + c^{(2)}\rho^{(2)}v(T_g - \hat{u}_{N_1+N_2}) - \lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u} - \hat{u}_-}{h_2}\right)_{N_1+N_2} + 2\kappa_0\lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u} - \hat{u}_-}{2}\right)_{N_1+N_2} + D_g q_i^g (1 - \exp(-\gamma(H_2 - x_{N_1+N_2-1/2}))) - \varepsilon_s \sigma_0 \hat{u}_c^4 (\exp(-\gamma H_2) - \exp(-\gamma x_{N_1+N_2-1/2})) + 2\kappa_0 \left(\lambda^{(2)}\left(\frac{\hat{u} - \hat{u}_-}{2}\right)_{N_1+N_2} + (D_g q_i^g - \varepsilon_s \sigma_0 \hat{u}_c^4 \exp(-\gamma H_2))\frac{h_2}{2}\right). \tag{11}$$

В нелинейных слагаемых \hat{u}_c^4 в формулах (10), (11) используется приближение (9).

В качестве \hat{u}_g^4 можно взять приближение, аналогичное приближению (9):

$$\hat{u}_g^4 \approx u_{N_1+N_2-1}^4 + 4u_{N_1+N_2-1}^3(\hat{u}_g - u_{N_1+N_2-1}) = u_{N_1+N_2-1}^3(4\hat{u}_g - 3u_{N_1+N_2-1}).$$

В растущей сетке на предыдущем временном слое не существует точки $u_g = u_{N_1+N_2}$, поэтому любой вариант выбора соответствующей точки в формуле (11) приведет к появлению условной аппроксимации. Так, выбор $u_g = u_{N_1+N_2-1}$ приведет к появлению в порядке аппроксимации члена вида $O(h_2/\tau) = O(v)$. Если в качестве u_g взять $2u_{N_1+N_2-1} - u_{N_1+N_2-2}$ или $3u_{N_1+N_2-1} - 3u_{N_1+N_2-2} + u_{N_1+N_2-3}$, то к порядку аппроксимации добавятся слагаемые $O(h_2^2/\tau) = O(h_2v)$ или $O(h_2^3/\tau) = O(h_2^2v)$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим задачу осаждения покрытия оксида цинка на стальную подложку. Исходные данные задачи [18, 19]:

$$\begin{aligned} \rho^{(1)} &= 7800 \text{ кг/м}^3, \quad \rho^{(2)} = 5600 \text{ кг/м}^3; \\ c^{(1)} &= 460 \text{ Дж/(кг К)}, \quad c^{(2)} = 500 \text{ Дж/(кг К)}; \\ \lambda^{(1)} &= 22.4 \text{ Вт/(м К)}, \quad \lambda^{(2)} = 54.0 \text{ Вт/(м К)}; \\ \kappa_0 &= 1 \text{ м}^{-1}; \quad \alpha_m = 53 \text{ Вт/(м}^2 \text{ К)}, \\ \alpha_g &= 72 \text{ Вт/(м}^2 \text{ К)}; \quad H_1 = 0.005 \text{ м}, \\ v &= 10^{-7} \text{ м/с}, \quad L^{(2)} = 2 \times 10^6 \text{ Дж/кг}, \\ q_i^g &= 4 \times 10^4 \text{ Вт/м}^2; T_m = 300 \text{ К}, \quad T_g = 1400 \text{ К}; \\ \varepsilon_g &= 0.3, \quad D_g = 0.9, \\ A_g &= 0.1, \quad \gamma = 10^3 \text{ м}^{-1}, \quad \varepsilon_s = 0.3. \end{aligned}$$

На рис. 2 представлено распределение температуры в подложке при различных значениях средней кривизны. Результаты численного расчета показы-

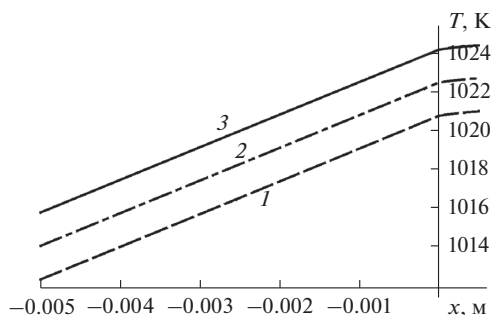


Рис. 2. Распределение температуры по толщине подложки на момент времени $t = 5 \times 10^3$ с при различной средней кривизне: 1 – $\kappa_0 = -1$, 2 – 0, 3 – 1.

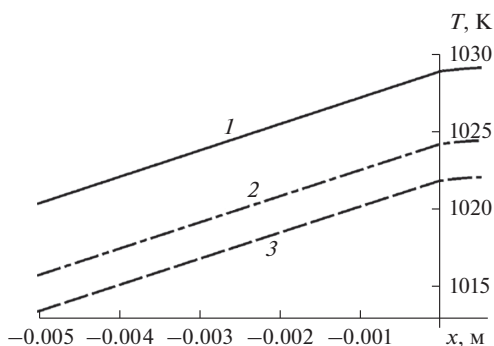


Рис. 3. Распределение температуры по толщине подложки для различных скоростей осаждения: 1 – $v = 2 \times 10^{-7}$ м/с, $t = 2.5 \times 10^3$ с; 2 – 10^{-7} , 5×10^3 ; 3 – 5×10^{-8} , 10^4 .

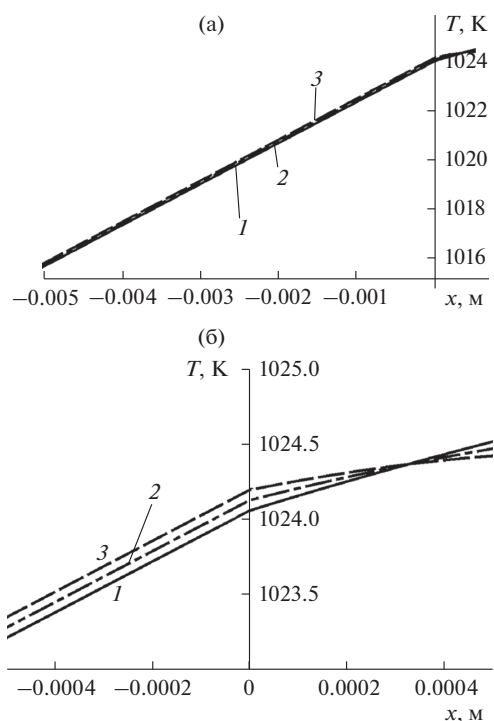


Рис. 4. Распределение температуры по толщине подложки (а) при различных коэффициентах пропускания и поглощения ($A_g = 1 - D_g$): 1 – $D_g = 0.1$, 2 – 0.5, 3 – 0.9; (б) – увеличенный фрагмент графика.

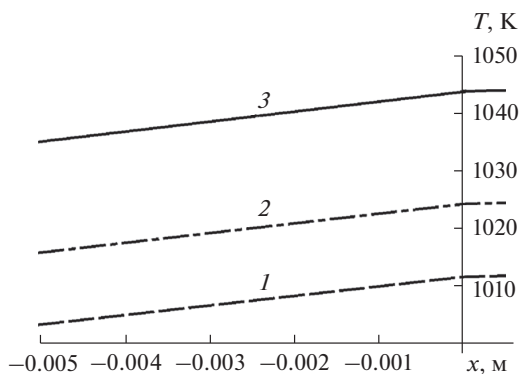


Рис. 5. Распределение температуры по толщине подложки при различных значениях натурального показателя поглощения покрытия: 1 – $\gamma = 5 \times 10^2$ м⁻¹, 2 – 10^3 , 3 – 2×10^3 .

вают, что температура в подложке возрастает с увеличением положительной средней кривизны κ_0 .

На рис. 3 приведена зависимость температуры подложки и покрытия от различных скоростей осаждения v . Из графика видно, что большая скорость наращивания приводит к существенному увеличению температуры во всей заготовке.

Рассмотрим влияние оптических характеристик материала осаждаемого покрытия на распределение температуры.

На рис. 4 показано значение температуры в подложке при различных значениях коэффициентов пропускания D_g и поглощения A_g теплового излучения газовой среды. Градиент температуры в покрытии уменьшается с увеличением коэффициента пропускания. Можно сделать вывод, что полупрозрачное покрытие благодаря теплообмену излучением нагревается равномернее.

На рис. 5 показано значение температуры в подложке при различных значениях натурального показателя поглощения покрытия. Как видно из рисунка, большему показателю поглощения соответствует более высокая температура покрытия.

Рис. 6 демонстрирует результаты расчета для различных коэффициентов излучения подложки.

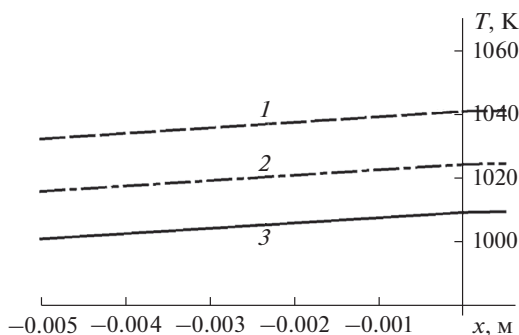


Рис. 6. Распределение температуры по толщине подложки при различных значениях коэффициента излучения подложки: 1 – $\epsilon_s = 0.2$, 2 – 0.3, 3 – 0.4.

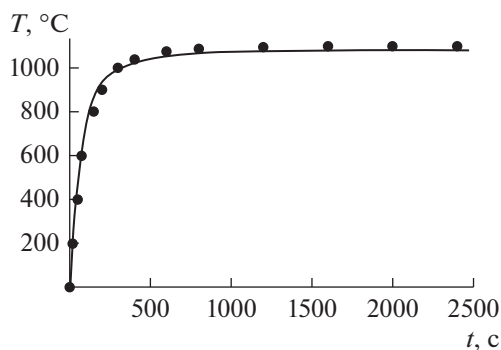


Рис 7. Температура поверхности покрытия YSZ на подложке из Inconel 718; точки — экспериментальные результаты из [20].

Увеличение интенсивности излучения подложки приводит к уменьшению температуры подложки. Оптические характеристики материала подложки также оказывают существенное влияние на распределение температуры.

В заключение приводится сравнение результатов численного моделирования с известными экспериментальными данными. На рис. 7 представлены результаты моделирования нанесения покрытия YSZ (иттрий-стабилизированного диоксида циркония) на подложку из Inconel 718 (никель-хромового сплава). Показана температура подвижной границы покрытия ($x = vt$) в различные моменты времени. Результаты численного моделирования согласуются с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурное поле в подложке, на которую наносится полупрозрачное покрытие, зависит от геометрии подложки, скорости осаждения, а также от термодинамических и оптических свойств материалов покрытия и подложки. Различные доли пропускаемого и поглощаемого излучения влияют на перепад температуры в покрытии. Показатель поглощения излучения оказывает существенное влияние на распределение температуры в покрытии и подложке. Излучение подложки также существенно влияет на результаты расчетов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 19-38-90178 и в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 0705-2020-0032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 192 с.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
3. Лугуева Н.В., Лугуев С.М. Влияние дефектов структуры на теплопроводность поликристаллов ZnS, ZnSe, CdTe // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 58.
4. Nebatti A., Pflitsch C., Curdis B., Atakan B. Using the Acetylacetonates of Zinc and Aluminium for the

Metalorganic Chemical Vapour Deposition of Aluminium Doped Zinc Oxide Films // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2015. V. 39. P. 467.

5. Romero-Gómez P., Toudert J., Sánchez-Valencia J.R., Borrás A., Barranco A., Gonzalez-Elise A.R. Tunable Nanostructure and Photoluminescence of Columnar ZnO Films Grown by Plasma Deposition // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 20932.
6. Формалев В.Ф., Колесник С.А., Чинашвили А.А. Численное моделирование теплопереноса в анизотропных телах с разрывными характеристиками // Матем. моделирование. 2004. Т. 16. № 5. С. 94.
7. Формалев В.Ф., Колесник С.А., Миканев С.В. Моделирование теплового состояния композиционных материалов // ТВТ. 2003. Т. 41. № 6. С. 935.
8. Костановский А.В., Пронкин А.А., Кириченко А.Н. Формирование тонкой пленки, содержащей α -карбин, при магнетронном распылении графитовой мишени и воздействии внешнего источника фотоактивации // ТВТ. 2013. Т. 51. № 5. С. 787.
9. Воронцов А.Г., Коренченко А.Е., Гельчинский Б.Р. Анализ стабильности малых металлических кластеров при конденсации паров металла // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 404.
10. Картушинский А.И., Крупенский И.А., Тислер С.В., Хусаинов М.Т., Щеглов И.Н. Осаждение твердых частиц в ламинарном пограничном слое на плоской пластине // ТВТ. 2009. Т. 47. № 6. С. 927.
11. Кувыркин Г.Н., Журавский А.В., Савельева И.Ю. Математическое моделирование газофазного осаждения материала на криволинейную поверхность // ИФЖ. 2016. Т. 89. № 6. С. 1392.
12. Kuvyrkin G.N., Savel'eva I. Yu., Zhuravsky A.V. Numerical Modelling of Vapor-phase Epitaxy with Allowance for Diffusion Processes // Mathematical Models and Computer Simulations. 2018. V. 10. № 3. P. 229.
13. Кувыркин Г.Н. Термомеханика деформируемого твердого тела при высокоинтенсивном нагружении. М.: Изд-во МГТУ, 1993. 145 с.
14. Галанин М.П., Савенков Е.Б. Методы численного анализа математических моделей. 2-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. 592 с.
15. Макаров А.Н. Теория и практика теплообмена в электродуговых и факельных печах, топках, камерах сгорания. Ч. 1. Основы теории теплообмена излучением в печах и топках. Тверь: ТГТУ, 2007. 184 с.
16. Рябенский В.С. Введение в вычислительную математику. М.: Наука, 1994. 336 с.
17. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
18. <http://libmetal.ru/> (дата обращения: 12.04.2017).
19. Головчук В.И., Гумаров А.И., Бумай Ю.А. Модификация оптических свойств оксида цинка имплантацией ионов кобальта. В кн.: Взаимодействие излучений с твердым телом — Interaction of Radiation with Solids. Матер. 12-й Международ. конф. Минск, Беларусь, 19–22 сент. 2017 г. / Под ред. Углова В.В. и др. Минск: Изд. центр БГУ, 2017. С. 225.
20. Zhe Lu, Guanlin Lyu, Abhilash Gulhane, Hyeon-Myeong Park, Jun Seong Kim, Yeon-Gil Jung, Jing Zhang. Experimental and Modeling Studies of Bond Coat Species Effect on Microstructure Evolution in EB-PVD Thermal Barrier Coatings in Cyclic Thermal Environments // Coatings. 2019. V. 9. № 10. 626.

УДК 53.092

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УДАРНЫХ ВОЛН В РЕЖИМЕ СТАЦИОНАРНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ В ПОЛИМЕРИЗОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ

© 2022 г. Т. А. Ростилев*, В. С. Зиборов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: t.rostilov@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 19.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

В экспериментах по одноосному ударному сжатию исследована структура фронта ударной волны в полимеризованной эпоксидной смоле в диапазоне давлений 0.8–2.7 ГПа. Методом лазерной интерферометрии VISAR измерены профили скорости поверхностей исследуемых образцов при выходе на них ударных волн. Получена ударная адиабата в координатах массовая скорость–скорость ударной волны. Обнаружено, что показатель степени в зависимости, связывающей максимальную скорость продольной деформации во фронте ударной волны и давление за фронтом, $\dot{\epsilon}_x \sim P^n$ равен 5.5, что превышает значение 4, характерное для сплошных твердых материалов. Рассмотрен вопрос о достижении ударными волнами стационарного режима распространения в исследованных режимах.

DOI: 10.31857/S0040364422020144

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы являются связующим компонентом в различных видах современных композитных материалов (КМ) [1]. КМ имеют широкое применение в устройствах и конструкциях разнообразного назначения, в том числе таких, которые в ходе эксплуатации могут подвергаться ударным нагрузкам [2]. В связи с этим является важным изучение динамики перехода вещества из невозмущенного в ударно-сжатое состояние и особенностей распространения ударных волн как в КМ, так и в материалах, являющихся его компонентами [3].

Существует ряд экспериментальных работ, в которых рассматриваются ударно-волновые свойства эпоксидных смол различного состава [2–7]. Настоящая работа посвящена изучению структуры фронта ударной волны и анализу зависимости максимальной скорости продольной деформации, реализующейся во фронте, от давления, достигаемого за ним. Эмпирическая зависимость, связывающая давление ударного сжатия P и максимальную скорость продольной деформации $\dot{\epsilon}_x$, имеет степенной вид

$$\dot{\epsilon}_x \sim P^n, \quad (1)$$

где показатель степени n близок к 4 для множества сплошных твердых материалов [8, 9]. Однако, как будет видно, это не так в случае полимеризо-

ванной эпоксидной смолы. Также известно, что для жидкостей различной природы $n = 1–3$ [10, 11].

Обязательным требованием для корректного определения скорости деформации и построения зависимости в форме соотношения (1) является достижение ударными волнами в экспериментах стационарного режима распространения [11–14]. Он реализуется при прохождении ударной волной определенного расстояния, зависящего от материала и давления нагружения. В данном режиме устанавливается равновесие между процессами, влияющими на форму фронта [9], которая практически не изменяется по мере дальнейшего распространения волны в материале.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы изготавливались из низковязкой модифицированной эпоксидной диановой смолы Этал-370, в которую добавлялся отвердитель аминного типа Этал-45М в соотношении по объему 1 : 2. Смесь сутки отвердевала при комнатных условиях в заготовке экспериментальной сборки. Плотность образцов составляла 1.15 ± 0.01 г/см³, диаметр – от 20 до 40 мм, толщины образцов h_s приведены в таблице.

В экспериментах определялись скорость ударной волны и профиль скорости исследуемой поверхности образца при выходе на нее ударной волны. Экспериментальная сборка (рис. 1) помещалась в вакуумную камеру. Плоские ударники,

Параметры экспериментов и результаты расчетов

№	Ударник	Экран	V_i , м/с	h_i , мм	h_s , мм	u_p , км/с	P , ГПа	U_s , км/с	$\dot{\epsilon}_x$, мкс ⁻¹
1	Медь	—	256	12	8.26	0.233	0.79	2.950	3.82
2	Д16т	Д16т	337	10	4.85	0.278	0.92	2.915	5.55
3	Д16т	Д16т	407	6	4.75	0.329	1.22	3.279	51.9
4	Д16т	—	414	14	13.40	0.334	1.22	3.184	48.91
5	Д16т	Д16т	419	10	5.29	0.337	1.26	3.265	72.47
6	Д16т	Д16т	422	10	4.62	0.341*	1.24*	3.169*	69.35
7	Д16т	—	435	14	14.57	0.351*	1.29*	3.184*	45.58
8	Д16т	Д16т	441	10	4.42	0.356	1.31	3.192	—
9	Д16т	Д16т	450	10	10.04	0.362	1.35	3.244	19.69
10	Д16т	Д16т	472	6	4.70	0.381	1.43	3.300	193.45
11	Д16т	—	500	13	12.88	0.402*	1.51*	3.263*	100.99
12	Д16т	Д16т	517	10	3.94	0.413	1.63	3.473	—
13	Д16т	Д16т	588	6	6.03	0.472	1.83	3.413	193.79
14	Д16т	Д16т	718	10	4.60	0.569*	2.31*	3.522*	1607.32
15	Д16т	Д16т	786	10	4.93	0.623	2.55	3.569	465.73
16	Д16т	—	800	10	8.02	0.633	2.60	3.564	1566.72
17	Д16т	—	829	10	7.26	0.656	2.70	3.572	1610.74

Примечание. Звездочками отмечены величины, рассчитанные с использованием ударной адиабаты, полученной в других экспериментах.

разгоняемые метательной установкой до скоростей 250–800 м/с, соударялись с экраном покоящейся сборки. В экране начинала распространяться ударная волна, которая затем переходила в образец. В некоторых экспериментах экран отсутствовал и ударник сразу нагружал образец. Выстрелы проводились при комнатной температуре.

Материал ударников – сплав алюминия Д16т или медь; экранов – Д16т. Диаметр ударников составлял 57 мм, толщины h_i и скорости ударников V_i приведены в таблице. Толщины экранов

составляли 1.8–1.9 мм, диаметры совпадали с диаметрами образцов.

Профиль скорости тыльной поверхности образца при выходе на нее ударной волны измерялся с помощью интерферометра VISAR [15]. Во всех экспериментах к данной поверхности прилегало водяное окно. Отражающим слоем служила алюминиевая фольга толщиной 20 мкм (эксперименты №№ 2, 5, 8, 9 в таблице) и 7 мкм (все остальные). Сигналы с фотоэлектронных умножителей интерферометра записывались на осциллограф Agilent Infinium DSO90254A с полосой пропускания 2.5 ГГц и частотой дискретизации 20 Гвыб/с.

Измерение скорости ударника и контроль параллельности поверхностей соударения осуществлялись с помощью системы двух пар игольчатых датчиков контактного типа (пинов), расположенных на заданных расстояниях.

Скорость ударной волны рассчитывалась по известным толщинам образцов и измеряемым временам ее входа в образец и выхода. В случае если использовался экран, то время входа измерялось с помощью датчика из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм, вклеенного между экраном и образцом. К этой фольге со стороны экрана также приклеивалась пленка-диэлектрик толщиной 4 мкм. При прохождении через такой датчик ударной волны на подключенном осциллографе регистрировался сигнал. В экспериментах без экрана время входа волны в образец регистрировалось с помощью дополнительного пятого пина, торец ко-

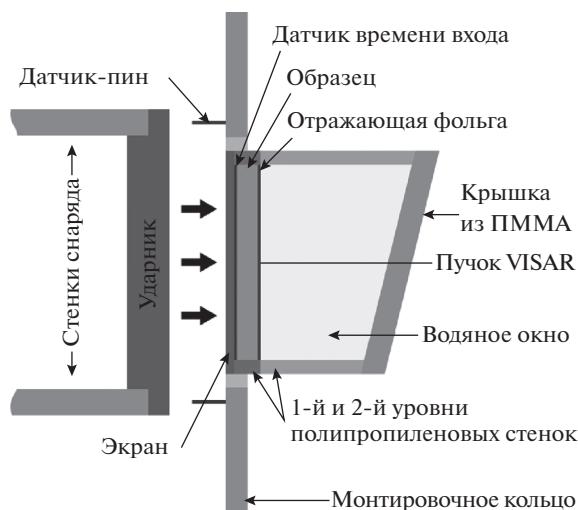


Рис. 1. Схема эксперимента; изображена только одна пара пинов.

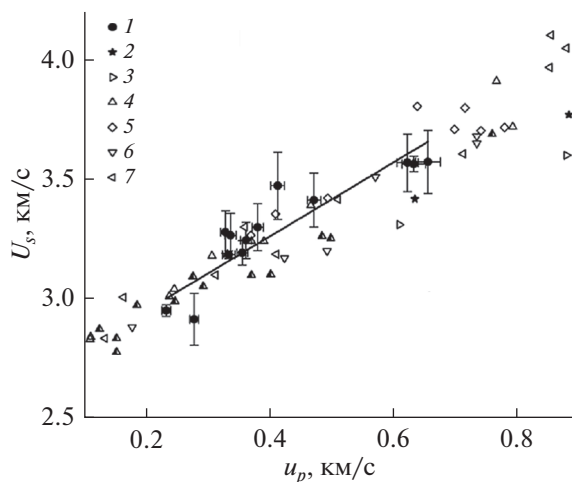


Рис. 2. Ударная адиабата в координатах массовая скорость—скорость ударной волны для эпоксидной смолы Этал-370: 1 — данные настоящей работы, 2 — [2], 3 — [3], 4 — [4], 5 — [5], 6 — [6], 7 — [7]; прямая — уравнение (2).

того лежал в плоскости соударения либо одна пара пинов размещалась заподлицо с поверхностью образца, и пятый пин не требовался. Время выхода волны на исследуемую поверхность измерялось по центральному участку фронта на профиле скорости. Погрешность определения скорости ударной волны U_s составила 3% и 2% для схем с экраном и без соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам экспериментов построена ударная адиабата эпоксидной смолы в координатах массовая скорость u_p — скорость ударной волны U_s (рис. 2). Массовая скорость рассчитывалась по

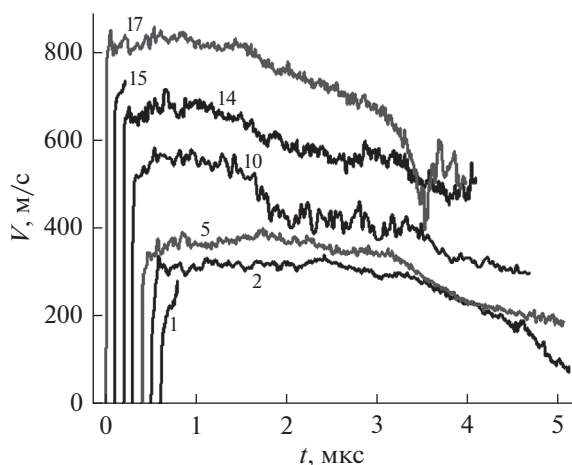


Рис. 3. Профили скорости границы эпоксидная смола—вода; для экспериментов №№ 15 и 1 доступны только фронтальные части; обозначения — см. таблицу.

методам торможения или отражения с использованием известных ударных адиабат сплава Д16т и меди [16]. В исследованном диапазоне массовых скоростей экспериментальные точки аппроксимировались линейно в виде $U_s = c_0 + bu_p$ (в км/с):

$$U_s = 2.64 + 1.55u_p, \quad (2)$$

Полученные профили представлены на рис. 3–5. С учетом различий в постановках экспериментов их формы близки между собой и в целом схожи с данными [3, 17]. Фронтальные участки профилей по форме напоминают сигмоиду (рис. 4, 5). Вначале следует участок плавного нарастания скорости до значений порядка 50–100 м/с, длящийся несколько наносекунд. Далее он сменяется участком быстрого роста, длительность и амплитуда скорости которого зависят от режима нагружения. Затем следует гораздо более продолжительная часть, на которой скорость плавно растет до максимального значения [3].

Тангенс угла наклона прямых линий на рис. 4 и 5 равен величине соответствующего профилю максимального градиента скорости, который реализовывался во фронте ударной волны. Далее для удобства изложения наряду с термином “максимальный градиент скорости” используется термин “наклон фронта” для этих линий. Наиболее заметно наклон фронта увеличивается при переходе от $P = 0.92$ к 1.22 ГПа (эксперименты №№ 2 и 3 соответственно).

Скорость продольной деформации $\dot{\epsilon}_x$ рассчитывается по формуле [8, 11, 18]

$$\dot{\epsilon}_x = \frac{\dot{u}_p}{U_s},$$

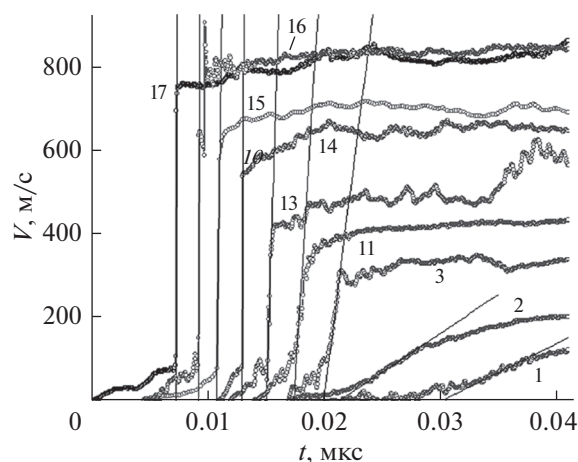


Рис. 4. Фронтальные части профилей скорости границы эпоксидная смола—вода; тангенс угла наклона каждой прямой равен значению максимального градиента скорости соответствующего профиля.

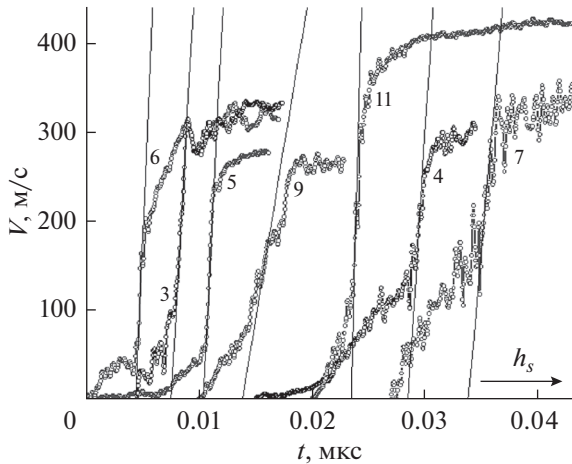


Рис. 5. Фронтальные части профилей скорости границы эпоксидная смола–вода; тангенс угла наклона каждой прямой равен значению максимального градиента скорости соответствующего профиля; некоторые профили обрезаны для удобства восприятия.

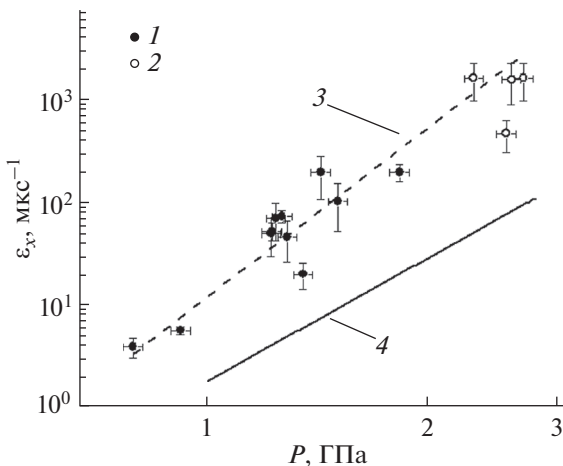


Рис. 6. Зависимость максимальной скорости деформации от давления за фронтом ударной волны в логарифмических координатах; 1 – данные экспериментов №№ 14–17, 2 – данные экспериментов №№ 1–7, 9–11, 13; 3 – $\dot{\epsilon}_x \sim P^{5.5}$, 4 – $\dot{\epsilon}_x \sim P^4$.

где $\dot{\epsilon}_p$ – максимальное значение градиента массовой скорости во фронте ударной волны, в м/с². Эта величина получалась путем корректировки значения максимального градиента скорости, измеренного по профилю (рис. 4, 5), с учетом различия динамических импедансов эпоксидной смолы и воды. Такое различие приводило к тому, что амплитуда скорости на профилях была выше, чем реальная амплитуда массовой скорости в образце.

Результаты расчета скорости деформации приведены в таблице. График зависимости максимальной скорости деформации от давления за фрон-

том ударной волны представлен в логарифмических координатах на рис. 6. Экспериментальные точки удовлетворительно аппроксимировались степенной зависимостью

$$\dot{\epsilon}_x = 11.8P^{5.5}, \quad (3)$$

где размерность числового коэффициента перед давлением (мкс ГПаⁿ)⁻¹.

При давлениях порядка 2.3 ГПа и выше (эксперименты №№ 14–17) время нарастания фронта было меньше разрешающей способности VISAR. Значения $\dot{\epsilon}_x$ в этих экспериментах рассматривались в качестве нижней границы данной величины и не учитывались при построении зависимости (3), но согласуются с ней. Эксперименты с экраном и без него не дали принципиально различных результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследованном диапазоне массовых скоростей полученные экспериментальные данные и описывающая их ударная адиабата согласуются с результатами предыдущих работ [2–7] (рис. 2). Ударные адиабаты эпоксидных смол в координатах u_p-U_s описываются линейными зависимостями, а их значения c_0 и b близки друг к другу [7]. При этом учитывается, что при массовых скоростях порядка 3–3.2 км/с они претерпевают излом, характерный для многих полимеров [5]. Также следует отметить, что в координатах u_p-U_s ударные адиабаты некоторых эпоксидных компаундов описываются квадратичной зависимостью [16].

Полученное в работе значение показателя степени n в соотношении (1) составляет 5.5, что заметно превышает значение 4, характерное для сплошных твердых материалов [8, 9]. С одной стороны, такое расхождение может быть вызвано отличиями в механизмах пластической деформации полимеров [19] и металлов. Для последних преимущественно и было получено $n \approx 4$. С другой стороны, данное расхождение может являться следствием невыполнения в экспериментах условий для достижения ударными волнами стационарного режима распространения. Наглядно эволюция фронта ударной волны на пути к стационарности продемонстрирована в работе [14] на примере ванадия при 2 ГПа: при распространении волны по веществу наклон ее фронта становится все менее крутым до тех пор, пока не пройдено определенное расстояние, после чего наклон уже не меняется заметно.

Рассмотрим детально вопрос об условиях стационарности ударных волн в эпоксидной смоле. Постоянство наклона фронта в экспериментах с одинаковыми режимами нагружения, но разными толщинами образцов будет свидетельствовать о достижении стационарного режима распростра-

нения при прохождении волной расстояния, как максимум равного наименьшей толщине образца.

На рис. 5 представлены фронтальные части профилей в экспериментах с близкими массовыми скоростями (0.329–0.362 км/с) и толщиной образцов от 4.62 до 14.57 мм. В экспериментах №№ 3, 5, 6 с толщинами $h_s = 4.62$ –5.29 мм отчетливо различается участок фронта, а значения максимального градиента скорости близки. В случае толстых образцов (эксперименты №№ 4, 7, 9) наиболее крутой участок фронта менее различим, заметны осцилляции скорости. Это обстоятельство допускает возможность неоднозначной интерпретации данных. Отметим, что уже при $u_p = 0.402$ км/с и $h_s = 12.88$ мм (эксперимент № 11) такая проблема отсутствует. В эксперименте № 9 фронт менее крутой, чем в остальных, – возможно, это следствие использования относительно толстой 20-микронной отражающей фольги.

Согласно данным [4], при $u_p = 0.1532$ км/с ударная волна в эпоксидной смоле распространяется в стационарном режиме при прохождении расстояния в 9.52 мм. С ростом массовой скорости это расстояние должно уменьшаться [12]. На основании оценки из работы [4] и близости наклонов фронтов в экспериментах №№ 3–7 можно допустить, что ударные волны в экспериментах с $u_p = 0.329$ –0.362 м/с как минимум близки к достижению стационарности. Вывод о близости к ней (а не о ее достижении) связан с тем, что формы фронтов все же меняются с увеличением толщины образцов. Но при этом на них можно выделить участки близких по своим значениям максимальных градиентов скорости (кроме эксперимента № 9). Сделанный вывод можно распространить и на эксперименты с большими массовыми скоростями, поскольку в них использовались аналогичные толщины образцов, но не с меньшими (эксперименты № 1 и 2). Выполненная оценка показывает, что толщина образцов не могла сильно повлиять на наблюдаемое значение $n = 5.5$.

Заметные участки начального плавного нарастания скорости в экспериментах №№ 4 и 7 могут свидетельствовать о выделении упругого предвестника [17], а не об эволюции фронта на пути к стационарности. Для рассмотрения этого предположения и дальнейшего исследования условий стационарного распространения необходима серия экспериментов с более толстыми образцами, для которых выделение предвестника может быть заметнее.

Согласно экспериментальным данным [20, 21], соотношение $\dot{\epsilon}_x \sim P^4$ может выполняться для некоторых КМ с эпоксидными матрицами, наполненными микрочастицами. Результаты моделирования показали, что материал матрицы, размер и материал частиц подобных КМ сильно влияют на величину n , а ее характерные значения нахо-

дятся в диапазоне 2–3 [22]. Уменьшение n с ростом концентрации дисперсного наполнителя экспериментально наблюдалось в работах [23, 24], в которых исследовалась эпоксидная смола из настоящей работы, наполненная полыми стеклянными микросферами. С ростом объемной доли микросфер, что аналогично росту пористости, n уменьшается от значения 5.5, соответствующего чистой матрице, до значений, заметно меньших 4. Важно отметить, что малые значения n для таких КМ обусловлены в том числе и их пористой структурой, а не одним лишь фактом наличия дисперсного наполнителя. Пористость материала оказывает сильное влияние на форму фронта ударной волны в нем [25] и величину n , которая, например, для различных порошков близка к единице [9]. Малое значение n (1.72) наблюдалось и в экспериментах с непористым веществом – смесью парафина и частиц полиметилметакрилата [26]. Можно предположить, что в случае КМ из работ [20, 21] согласие данных с соотношением $\dot{\epsilon}_x \sim P^4$ связано не с его универсальностью, а с ролью дисперсного наполнителя, добавление которого уменьшает характерное для чистой матрицы значение n до наблюдаемого.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В полимеризованной эпоксидной смоле, подвергшейся одноосному ударному сжатию, давление и максимальная скорость продольной деформации связаны степенной зависимостью $\dot{\epsilon}_x \sim P^n$, где $n = 5.5$ при $P = 0.8$ –2.7 ГПа. Полученный показатель степени заметно выше универсального значения 4. Объяснение разницы, по-видимому, нужно искать в различии механизмов пластической деформации высокомолекулярных веществ типа эпоксидной смолы и металлов, главным образом для которых выполняется $n \approx 4$.

Для давлений порядка 1.3 ГПа экспериментально показана эволюция формы фронта ударной волны при прохождении ею расстояния в диапазоне 4.62–14.57 мм. Форма фронта несколько менялась с увеличением расстояния, пройденного волной, что, однако, не сильно повлияло на определяемые значения максимальной скорости продольной деформации.

Полученные результаты и оценки, сделанные по имеющимся в литературе данным, показывают, что режимы распространения ударных волн почти во всех экспериментах как минимум близки к стационарным. Это обстоятельство позволяет заключить, что выбор толщин образцов и полученное значение $n = 5.5$ корректны.

Авторы выражают благодарность А.С. Савиных за ценные комментарии, высказанные во время подготовки настоящей публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уткин А.В., Мочалова В.М., Якушев В.В., Рыкова В.Е., Шакула М.Ю., Острик А.В., Ким В.В., Ломоносов И.В. Импульсное сжатие и растяжение композитов при ударно-волновом воздействии // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 189.
2. Bushman A.V., Efremov V.P., Fortov V.E., Kanel' G.I., Lomonosov I.V., Ternovoi V.Ya., Utkin A.V. Equation of State of Composites under High Energy Densities. In: Shock Compression of Condensed Matter 1991 / Eds. Schmidt S.C., Dick R.D., Forbes J.W., Tasker D.G. Elsevier Sci. Publ. B., 1992. P. 79.
3. Мочалова В.М., Уткин А.В., Павленко А.В., Малюгина С.Н., Мокрушин С.С. Импульсное сжатие и растяжение эпоксидной смолы при ударно-волновом воздействии // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 126.
4. Munson D.E., May R.P. Dynamically Determined High Pressure Compressibilities of Three Epoxy Resin Systems // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 962.
5. Carter W.J., Marsh S.P. Hugoniot Equation of State of Polymers. Los Alamos Report LA-13006-MS. New Mexico, US: Los Alamos Nat. Lab., 1995. 25 p.
6. Millett J.C.F., Bourne N.K., Barnes N.R. The Behavior of an Epoxy Resin under One-dimensional Shock Loading // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 11. P. 6590.
7. Hazell P.J., Stennett C., Cooper G. The Shock and Release Behavior of an Aerospace-grade Cured Aromatic Amine Epoxy Resin // Polym. Compos. 2008. V. 29. P. 1106.
8. Swegle J.W., Grady D.E. Shock Viscosity and the Prediction of Shock Wave Rise Times // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 2. P. 692.
9. Grady D.E. Structured Shock Waves and the Fourth-power Law // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. 013506.
10. Банникова И.А., Зубарева А.Н., Уткин А.В., Уваров С.В., Наймарк О.Б. Метастабильные состояния, релаксационные механизмы и разрушение жидкостей при интенсивных воздействиях // Физ. мезомех. 2016. Т. 19. № 3. С. 69.
11. Канель Г.И., Савиных А.С., Гаркушин Г.В., Разоренов С.В. Оценка вязкости глицерина по ширине слабой ударной волны // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 380.
12. Johnson J.N., Barker L.M. Dislocation Dynamics and Steady Plastic Wave Profiles in 6061-T6 Aluminum // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 11. P. 4321.
13. Gilman J.J. Resistance to Shock-front Propagation in Solids // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 6. P. 4059.
14. Swegle J. Non-steady Wave Profiles and the Fourth-power Law. In: Shock Compression of Condensed Matter 1991 / Eds. Schmidt S.C., Dick R.D., Forbes J.W., Tasker D.G. Elsevier Sci. Publ. B., 1992. P. 249.
15. Barker L.M., Hollenbach R.E. Laser Interferometer for Measuring High Velocities of Any Reflecting Surface // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 4669.
16. Трунин Р.Ф., Гударенко Л.Ф., Жерноклетов М.В., Симаков Г.В. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. Саров: РФЯЦ–ВНИИЭФ, 2001. 446 с.
17. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е. Экспериментальные профили ударных волн в конденсированных веществах. М.: Физматлит, 2008. 248 с.
18. Савиных А.С., Гаркушин В.С., Канель Г.И., Разоренов С.В. Оценка вязкости расплава Bi – 56.5%, Pb – 43.5% по ширине слабой ударной волны // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 711.
19. Zaretsky E.B., Kanel G.I. Response of Poly(Methyl Methacrylate) to Shock-wave Loading at Elevated Temperatures // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. 085902.
20. Setchell R.E., Anderson M.U. Shock-compression Response of an Alumina-filled Epoxy // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. 083518.
21. Vogler T.J., Alexander C.S., Wise J.L., Montgomery S.T. Dynamic Behavior of Tungsten Carbide and Alumina Filled Epoxy Composites // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. 043520.
22. Vogler T.J., Borg J.P., Grady D.E. On the Scaling of Steady Structured Waves in Heterogeneous Materials // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. 123507.
23. Зиборов В.С., Канель Г.И., Ростиллов Т.А. Экспериментальное исследование характера деформации сферопластиков при ударном сжатии // ФГВ. 2020. Т. 56. Вып. 2. С. 124.
24. Rostilov T.A., Ziborov V.S. Experimental Study of Shock Wave Structure in Syntactic Foams under High-velocity Impact // Acta Astronaut. 2021. V. 178. P. 900.
25. Davison L. Shock-wave Structure in Porous Solids // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 5503.
26. Zaretsky E.B., Kanel G.I., Kalabukhov S. Shock Compression of Paraffin-polymethylmethacrylate (PMMA) Mixture // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. 245902.

УДК 534.222.2

РАЗВИТИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ВО ВСПЕНЕННЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

© 2022 г. И. С. Яковенко*, А. Д. Киверин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: yakovenko.ivan@bk.ru

Поступила в редакцию 21.11.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Работа посвящена расчетно-теоретическому анализу процессов воспламенения и нестационарного горения вспененной эмульсии на водной основе, содержащей гептан. Сформулированы основные механизмы, определяющие развитие горения вспененных эмульсий в полуоткрытых каналах при воспламенении вблизи открытого конца. Выявлена роль начальной стадии воспламенения в формировании струйного течения, которое определяет разрушение пены и последующее нестационарное развитие горения. Показано, что осциллирующий характер изменения скорости горения вызван формированием вторичных очагов воспламенения капель эмульсии на боковой поверхности струи.

DOI: 10.31857/S0040364422030036

ВВЕДЕНИЕ

Использование и разработка альтернативных видов топлива, в том числе водонасыщенных, представляет большой интерес для современных задач эффективной и безопасной энергетики [1]. Присутствие воды в форме капель [1] в составе эмульсионного топлива [2] или пара [3] определяет наличие дополнительных тепловых потерь и изменение состава смеси, что позволяет снизить выбросы оксидов углерода, оксидов азота и сажи благодаря снижению температуры продуктов горения. Горение эмульсионных топлив также может быть применено для разработки технологий устранения последствий разливов нефти и утилизации бытовых отходов.

В статье [4] впервые предложен новый тип топлива — горючая вспененная эмульсия, которая представляет собой двухфазную систему, получаемую из эмульсии типа “масло в воде” путем вспенивания кислородом. Важным отличием данного топлива от известных ранее горючих пен на водной основе [5] является то, что жидкая фаза в случае вспененных эмульсий также содержит топливо. Это определяет как условия устойчивости самой пены, так и механизмы ее разрушения и развития горения. В то же время горючие вспененные эмульсии имеют ряд уникальных свойств, в том числе относительно широкие пределы горения. Так, самоподдерживающееся горение вспененной эмульсии возможно даже при относительноном содержании воды около 90 мас. %. Данный факт был подтвержден экспериментально и связан с естественным разделением зоны горения и зоны теп-

лопотерь на испарение воды. Как было ранее показано в [6], горение вспененной эмульсии возможно лишь в случае пен на основе углеводородов с положительным коэффициентом выхода $E = \sigma_w + \sigma_{w/o} - \sigma_o$, где σ_w — поверхностное натяжение водного раствора поверхностно-активного вещества, σ_o — поверхностное натяжение масла, $\sigma_{w/o}$ — поверхностное натяжение на границе раздела вода—масло. Положительное значение $E > 0$ определяет условия выхода углеводорода на поверхность воды. В результате при распространении пламени пена разрушается на капли эмульсии с внутренним ядром из воды, покрытым пленкой масла. Пленки масла сгорают во фронте пламени, в то время как водяное ядро начинает испаряться позже, только в области продуктов горения. Таким образом, области горения и испарения инертного ядра капель оказываются разнесены в пространстве, что и определяет широкие пределы горения газозвеси на основе эмульсионных капель типа “масло в воде” [7].

Ввиду уникальных свойств топлив на основе вспененных эмульсий, выявленных в серии работ [4, 6, 8], представляется перспективным использование таких топлив для организации сжигания водонасыщенных углеводородов [9]. Однако для разработки реальных технологических решений важно предварительно определить условия, необходимые для устойчивого горения вспененных эмульсий. Решение этой задачи должно быть основано на всестороннем анализе большого числа факторов, в том числе геометрии реактора, методов подготовки эмульсии и пены, системы ини-

циирования горения и многих других. Так, анализ полученных ранее результатов по горению вспененных эмульсий на основе различных углеводородов [6, 8, 9] показывает, что установлению квазистационарного режима горения всегда предшествует стадия нестационарного развития горения. При этом скорость распространения пламени на нестационарной стадии может достигать экстремально больших значений.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей воспламенения и распространения пламени во вспененных эмульсиях методами численного моделирования. Приведены результаты расчетно-теоретического анализа развития горения вспененных эмульсий в канале при иницировании горения вблизи открытого торца пилотным пламенем. Приведено детальное описание структуры фронта горения на различных стадиях процесса. Полученные результаты расширяют представления о горении вспененных эмульсий и имеют большое прикладное значение для дальнейшего использования данного перспективного вида топлива и разработки реакторов нового типа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается процесс горения пены на основе эмульсии гептана в воде внутри вертикальной трубки диаметром 15 мм и длиной 40 мм (рис. 1).

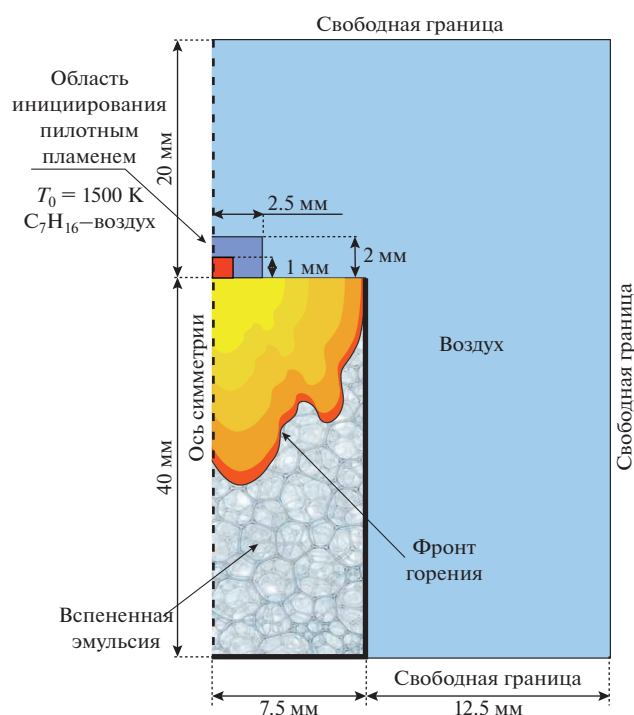


Рис. 1. Постановка задачи численного моделирования воспламенения и нестационарного развития горения вспененной эмульсии на основе воды с гептаном в полуоткрытом канале.

Иницирование горения пилотным пламенем протекает в результате предварительного испарения гептана с поверхности пены и последующего воспламенения полученной газовой смеси. В рамках вычислительного эксперимента воспламенение пены у открытого конца канала моделировалось путем задания стехиометрической гептан-воздушной смеси вблизи поверхности пены и локального нагрева внутри этой области до температуры $T_0 = 1500$ К. После воспламенения пламя распространяется по пене сверху вниз в направлении закрытого торца. Параметры рассматриваемой вспененной эмульсии выбирались в соответствии с данными эксперимента [9]. В частности, коэффициент расширения пены составлял 11.6, коэффициент выхода $E > 0$, что обеспечивает формирование эмульсионных капель с углеводородной пленкой поверх водяного ядра, средний размер пузырей кислорода — 200 мкм, средний размер капель гептана в эмульсии — 40 мкм, объемная концентрация гептана в эмульсии — 5%.

На сегодняшний день в литературе представлено несколько подходов к моделированию интенсивных динамических процессов в пенах [10, 11]. В настоящей работе для описания динамики среды внутри двумерной области, занятой пеной, выбрана двухтемпературная двухскоростная континуальная модель [10]. Распад пены моделировался в соответствии с эмпирическим критерием на основе относительной массы газа в пене. При нагреве пены, с одной стороны, расширяется газ внутри пузырьков, а с другой, происходит испарение жидких пленок. Оба эти процесса определяют изменение массовой доли газа в пене α_g . В ходе расчетов предполагается, что по достижении критерия $\alpha_g > 0.96$ пена распадается на газокпельную смесь. Кроме того, пена разрушается в результате динамического воздействия, описываемого критерием $We > 350$, накладываемым на число Вебера, которое рассчитывается для эффективной капли с диаметром, равным характерной толщине жидкой пленки. Критическое значение числа Вебера выбрано в соответствии с оценками, предложенными в работах [12, 13]. Предполагалось, что в результате распада пены образуются эмульсионные капли диаметром 140 мкм в соответствии с размером канала Плато в пене со средним размером пузыря ≈ 200 мкм. Толщина пленки гептана относительно общего диаметра капли оценивалась исходя из объемного содержания гептана в эмульсии. Кинетика горения гептана описывалась одноступенчатой моделью [14]. В рамках модели стенки канала предполагались адиабатическими, потери тепла на излучение не учитывались.

Расчеты проводились с использованием вычислительного алгоритма для течений с малым числом Маха [15]. Используемая вычислительная

модель ориентирована на моделирование относительно слабых газодинамических процессов в пене, где эффектами, связанными со сжимаемостью пен, можно пренебречь. Применение расчетной методики выполнено на базе вычислительного комплекса NRG, использованного авторами ранее для решения широкого круга задач динамики реагирующих сред [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрены процессы воспламенения и горения вспененной эмульсии в канале. При контакте пилотного пламени с поверхностью пены происходит ее локальное разрушение с формированием газозвеси из эмульсионных капель и воздуха. Далее под действием пилотного факела капли в газозвеси испаряются, что ведет к образованию облака горючей газовой смеси. В результате воспламенения газовой смеси образуется струйное течение горячих продуктов горения, направленное внутрь трубы (рис. 2а). Горячая струя разрушает пену, которая распадается на горючую газокapельную взвесь. Полученная взвесь воспламеняется, и за головной частью струи 1 формируется фронт горения 2 (рис. 2). Правая граница рисунков – стенка канала, левая граница – ось симметрии. Координата $y = 0$ мм соответствует верхнему открытому торцу канала. Струя взаимодействует с пеной только в направлении своего

распространения, поэтому вблизи стенок канала пена остается нетронутой. Струйный характер течения определяет увеличение массовой плотности капель в головной части струи, а боковое струйное течение переносит капли в направлении открытого конца трубки. Данные особенности течения согласуются с наблюдаемыми в эксперименте [9], где было зарегистрировано направленное движение капель в области продуктов горения. Воспламенение капель в вихревом потоке приводит к формированию вторичных очагов горения за основным фронтом пламени (очаги 3 и 4 на рис. 2в, 2г).

Возникновение новых очагов горения может оказывать влияние на основной фронт пламени, как это происходит на примере очага 3. В рассмотренном случае основной фронт горения со временем затухает, так как на фоне относительно слабой химической активности газокapельной взвеси процесс испарения становится доминирующим, энерговыделение в процессе горения не компенсирует потери на испарение пленок гептана с поверхности эмульсионных капель. Однако вторичные очаги горения 3, подхваченные вихревым потоком, взаимодействуют с основным фронтом пламени 2, что определяет формирование нового устойчивого фронта горения и поддерживает движение струи 1. Данный механизм объясняет осциллирующий характер изменения скорости распространения пламени в пене (рис. 3). Следует от-

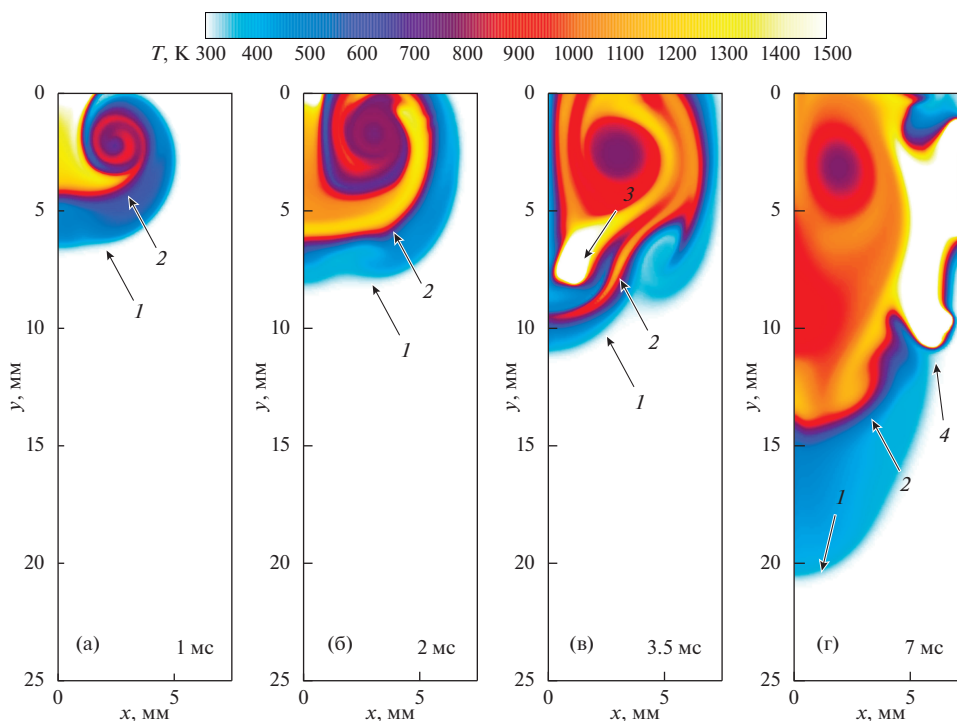


Рис. 2. Эволюция фронта пламени в пене: (а)–(г) – поля температуры в разные моменты времени; показана верхняя часть канала.

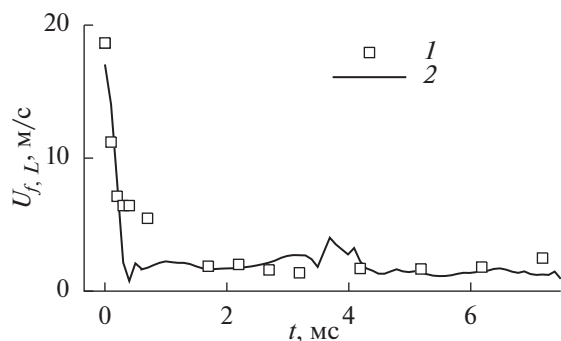


Рис. 3. Хронограммы скорости фронта горения во вспененной эмульсии, полученные экспериментально в [6] (1) и численно в настоящей работе (2).

метить, что условия зажигания определяют интенсивность начального струйного течения, но при этом почти не оказывают влияния на развитие последующей квазистационарной стадии процесса. В рамках исследования были проведены расчеты с варьированием энергии зажигания в диапазоне 0.4–1.2 мДж. Результаты этих расчетов показали, что скорости пламени на квазистационарной стадии изменяются в диапазоне от 1.0 до 2.5 м/с, что охватывает область изменения скорости квазистационарного пламени во времени в эксперименте и в расчете. Важно отметить, что не все очаги горения на периферии струйного течения влияют на ведущую точку фронта пламени. В канале возникают также очаги, расположенные вблизи стенок (очаг 4 на рис. 2г). Эти очаги обеспечивают догорание пены во всем сечении канала, наблюдаемое в эксперименте на начальной нестационарной стадии горения [9].

При дальнейшем распространении в глубь пены струя формирует полость в центральной области трубки, заполненную газок капельной смесью. При этом важно отметить, что струйное течение организовано парокапельной смесью с содержанием продуктов горения и температура в струе имеет более высокие значения, чем температура испарения гептана и воды. В таких условиях пламя представляет собой фронт горения газообразной смеси, сформированной в результате испарения углеводородных оболочек с поверхности эмульсионных капель. Если скорость горения такой смеси оказывается ниже скорости струи, тогда пламя будет замедляться ввиду насыщения горючей смеси парами воды или избыточным количеством испарившегося топлива. Более того, при распространении в полости пламя ограничено слоем пены на стенках канала (рис. 2). Потери тепла на испарение оставшейся вблизи стенок канала жидкости также способствуют ингибированию горения. В результате пламя затухает, что наблюдается в натурном эксперименте на поздних стадиях развития горения. В более химически ак-

тивных средах химическая кинетика определяет более высокую скорость распространения пламени. Фронт горения соединяется с головной частью струи, и торможения пламени не наблюдается. Такой режим был получен в пенах с большим содержанием гептана в эмульсии [9]. При этом температура горения в таких пенах оказывается выше, что способствует реализации механизма взрывного вскипания, обеспечивающего дополнительное ускорение волны горения [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована динамика развития пламени в горючей вспененной эмульсии. На основе численного анализа и сопоставления результатов расчетов с данными эксперимента показано, что особенности воспламенения и геометрии реактора играют большую роль в процессе формирования самоподдерживающегося горения пены. Так, воспламенение у открытого конца канала определяет инициирование горения в режиме нестационарного высокоскоростного распространения пламени. В случае малого содержания горючего в пене высокоскоростная волна горения вырождается в медленное самоподдерживающееся горение или даже затухает. Быстрое развитие процесса на начальной стадии связано с возникновением струйного течения в центральной части канала. В результате распада пены под действием струи горячих продуктов горения формируется газок капельная взвесь, которая стораит на масштабах основного фронта пламени. Если скорость горения оказывается меньше, чем скорость, с которой струйное течение продвигается в глубь пены, горение затухает. В этом случае неиспарившиеся капли сносятся потоком на боковую поверхность струи и догорают в области продуктов горения за основным фронтом пламени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.). В исследовании использовано оборудование Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова с применением вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Авторы выражают благодарность Б.В. Кичатову и А.М. Коршунову за плодотворные обсуждения, а также М.А. Мальцеву и И.В. Морозову за подготовку стилевого файла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anufriev I.S., Kopyev E.P. Diesel Fuel Combustion by Spraying in a Superheated Steam Jet // Fuel Process. Technol. 2019. V. 192. P. 154.
2. Вараксин А.Ю. Двухфазные потоки с твердыми частицами, каплями и пузырями: проблемы и ре-

- зультаты исследований // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 646.
3. Гордин К.А., Масленников В.М., Филимонова Е.А. Оценка уровня эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки // ТВТ. 2013. Т. 51. № 6. С. 937.
 4. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed Emulsion – Fuel on the Base of Water-saturated Oils // Fuel. 2017. V. 203. P. 261.
 5. Babkin V., Kakutkina N., Zamaschikov V. Characteristics of Water-base Foam Combustion // Symp. (Int.) Combust. 1994. V. 25. P. 1627.
 6. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of Foamed Emulsion with a High Content of Water // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. № 3. P. 3417.
 7. Яковенко И.С., Киверин А.Д., Кориунов А.М., Кичатов Б.В. Пределы горения вспененной эмульсии с высоким содержанием воды // Письма в ЖТФ. 2019. № 24. P. 25.
 8. Kichatov B., Korshunov A., Son K., Son E. Combustion of Emulsion-based Foam // Combust. Flame. 2016. V. 172. P. 162.
 9. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Medvetskaya N. Combustion of Foamed Emulsion Prepared via Bubbling of Oxygen-nitrogen Gaseous Mixture Through the Oil-in-water Emulsion // Fuel Process. Technol. 2019. V. 186. P. 25.
 10. Faure S., Ghidaglia J.M. Violent Flows in Aqueous Foams I: Physical and Numerical Models // Europ. J. Mech. – B/Fluids. 2011. V. 30. № 4. P. 341.
 11. Суров В.С. Анализ волновых явлений в газожидкостных средах // ТВТ. 1998. Т. 36. № 4. С. 624.
 12. Tonini S., Gavaises M., Theodorakakos A. The Role of Droplet Fragmentation in High-pressure Evaporating Diesel Sprays // Int. J. Therm. Sci. 2009. V. 48. № 3. P. 554.
 13. Boiko V.M., Poplavski S.V. Experimental Study of Two Types of Stripping Breakup of the Drop in the Flow Behind the Shock Wave // Combust., Explos. Shock Waves. 2012. V. 48. № 4. P. 440.
 14. Pope D.N., Gogos G. Numerical Simulation of Fuel Droplet Extinction due to Forced Convection // Combust. Flame. 2005. V. 142. № 1–2. P. 89.
 15. McGrattan K., McDermott R., Hostikka S. et al. Fire Dynamics Simulator Technical Reference Guide. V. 1. Mathematical Model. Tech. Rep. NIST Spec. Publ. 1018-1. Gaithersburg, MD: U.S. Department of Commerce, NIST, 2019.
 16. Киверин А.Д., Яковенко И.С. Высокоскоростные режимы распространения пламени в канале и переход к детонации // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 707.

УДК 621.352.6:621.165

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПРОТОННО-ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

© 2022 г. П. П. Иванов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.10.2021 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Для упрощения термодинамического моделирования гибридных энергетических установок разработана нуль-мерная модель топливного элемента. Она может служить также интерфейсом между физической моделью топливного элемента и остальной частью энергетической установки. В качестве примера рассмотрен высокотемпературный топливный элемент с протонно-обменной мембраной с утилизацией генерируемого тепла в цикле Ренкина. Тепловой баланс гибридной энергетической установки рассчитывается с помощью суммарных TQ -диаграмм для источников и стоков тепла.

DOI: 10.31857/S0040364422060102

ВВЕДЕНИЕ

Нуль-мерная модель топливного элемента в литературе присутствует под синонимами “0-D”, “onepoint” или “thermodynamic model”. Она используется при исследовании гибридных энергетических установок с топливным элементом [1, 2] каждый раз с указанием ее недостатков и ограничений. Ее использование оправдывается сообщениями экономии времени. Однако рост вычислительной мощности на столе и упаковка хорошо описанных процессов в топливном элементе в стандартные процедуры делают данные недостатки менее критичными, и установившимся трендом является использование для одних и тех же целей все более сложных многомерных моделей топливного элемента [3, 4].

Данная тенденция усиливает разницу между уровнями абстракции при описании устройств, преобразующих энергию. В то время как турбины и компрессоры описываются в терминах внутреннего КПД по отношению к изоэнтропическому процессу на iS -диаграмме (энтальпия в функции энтропии) рабочего тела, в модели топливного элемента можно оперировать пористостью и извилистостью пор электродов, составляющими поляризации и многими другими сложными вещами. Создание для топливного элемента модели того же уровня абстракции, что имеется для турбин, может превратить виртуальную iS -диаграмму рабочих тел в основной или даже единственный инструмент термодинамического анализа гибридных энергетических установок. Речь в данном случае идет не только о снижении трудоемкости, но и о воспроизводимости получаемых в исследованиях резуль-

татов. Что касается виртуальной iS -диаграммы, то она обеспечивается наряду со множеством других услуг при работе в среде баз данных типа ИВТАНТЕРМО [5] или Aspen Plus [6].

В рамках решения упомянутой выше задачи в настоящей работе разработана нуль-мерная модель высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC). Такой топливный элемент наряду с электричеством генерирует довольно много тепла при температуре, достаточной для утилизации паротурбинным утилизационным блоком. Модель использована для параметрического исследования гибридной энергетической установки с топливным элементом и паровой турбиной.

Для расчета теплового баланса установки используются суммарные TQ -диаграммы для источников и стоков тепла [7]. Такие диаграммы представляют собой полезную абстракцию, слегка завышающую КПД установки, но теоретически реализуемую путем мелкой сегментации теплообменных поверхностей. Оптимизация параметров установки производится с соблюдением условия, что минимальный температурный напор между суммарными TQ -диаграммами должен быть не меньше 35 К.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НТ PEMFC

Расчетная схема, соответствующая нуль-мерной термодинамической модели высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC), показана на рис. 1.

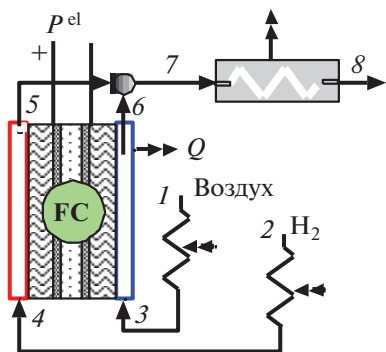


Рис. 1. Расчетная схема НТ PEMFC.

Рабочие тела – топливо и окислитель на входе в топливный элемент (позиции 4, 3), остаток топлива и воздух, разбавленный продуктами окисления (позиции 5, 6, в простейшем случае, когда топливо – водород, это водяной пар), – характеризуются расходом, температурой, давлением, энтальпией, энтропией и составом:

$$W = \{m, T, p, h, s, [\text{состав}]\}. \quad (1)$$

В рассматриваемой простой модели давление во всех точках схемы одинаково, температура равна рабочей температуре во всех точках, прилегающих к топливному элементу 3–7, и равна температуре окружающей среды в точках 1, 2, 8, отделенных от топливного элемента теплообменниками.

Закон сохранения массы реализуется следующими соотношениями:

$$W_m^3 = \alpha \sigma W_m^4, \quad (2)$$

$$W_m^{\text{H}_2} = k_F W_m^4, \quad (3)$$

$$W_m^{\text{O}_2} = \frac{M^{\text{O}_2}}{2M^{\text{H}_2}} W_m^{\text{H}_2}, \quad (4)$$

$$W_m^{\text{H}_2\text{O}} = W_m^{\text{H}_2} + W_m^{\text{O}_2}, \quad (5)$$

$$W_m^5 = (1 - k_F) W_m^4, \quad (6)$$

$$W_m^6 = W_m^3 - W_m^{\text{O}_2} + W_m^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7)$$

Здесь верхние индексы обозначают рабочие тела в соответствующих точках схемы, исключение – виртуальные (обменные) рабочие тела, обозначенные формулами молекулы. Нижний индекс m означает расход соответствующего рабочего тела. Другие идентификаторы: α – коэффициент избытка окислителя, σ – стехиометрический коэффициент, k_F – коэффициент использования топлива, M^{O_2} , M^{H_2} – молекулярные веса.

Закон сохранения энергии реализуется в определениях энтальпийного и энтропийного эффектов электрохимической реакции (ΔH и ΔS) и эффекта по функции Гиббса ΔG :

$$\Delta H = W_m^5 W_h^5 + W_m^6 W_h^6 - W_m^3 W_h^3 - W_m^4 W_h^4, \quad (8)$$

$$\Delta S = W_m^5 W_s^5 + W_m^6 W_s^6 - W_m^3 W_s^3 - W_m^4 W_s^4, \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (10)$$

Если известна величина коэффициента нагрузки k , определяющего выходную электрическую мощность реакции по формуле

$$P^{\text{el}} = -k \Delta G, \quad (11)$$

то уравнений (1)–(11) и определения тепловой мощности реакции

$$Q = \Delta H - P^{\text{el}} \quad (12)$$

достаточно для расчета термодинамической эффективности процессов преобразования энергии в гибридных схемах, частью которых может являться схема топливного элемента типа НТ PEMFC (рис. 1). В этой ситуации термодинамический КПД η_T и электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической реакции E_0 непосредственно в расчетах не участвуют:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad E_0 = \frac{-\Delta G M^{\text{H}_2}}{2 F k_F W_m^3}. \quad (13)$$

Естественный источник получения информации о коэффициенте нагрузки k – это экспериментальные работы, где обязательно приводятся вольт-амперные характеристики конкретного типа топливного элемента, из которых можно выбрать характерные значения плотности тока j и рабочего напряжения ячейки V_c . В этой ситуации по ЭДС определяется

$$k = V_c / E_0$$

и проводится термодинамический анализ с помощью уравнений (1)–(12). Открывается возможность для экономического анализа, так как по плотности тока можно найти рабочую площадь топливного элемента A , которая и определяет в основном стоимость:

$$A = \frac{P^{\text{el}}}{i_c V_c}.$$

В некоторых экспериментальных работах дается эффективное сопротивление мембранно-электродного узла R_{MEA} . В этом случае k определяется по формуле

$$k = 1 - \frac{i_c R_{MEA}}{E_0}.$$

Значение коэффициента нагрузки k для выполнения термодинамического анализа по изложенному алгоритму может быть получено также с помощью физического моделирования топливного элемента.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НТ PEMFC

Высокотемпературный топливный элемент с протонно-обменной мембраной (НТ PEM) является примером источника низкопотенциального тепла в диапазоне температур 393–473 К.

Одномерная модель электрохимического процесса в направлении течения топлива в подводящем канале приемлема в рамках термодинамического моделирования энергетической установки [8]. Вариант системы одномерных уравнений

для топливного элемента с протонно-обменной мембраной (PEM) в предположении параллельного течения топлива и окислителя может выглядеть так:

– выражение для определения рабочей поверхности

$$\frac{dA}{dx} = L, \quad (14)$$

– уравнения сохранения для компонентов

$$\frac{dM_i}{dx} = N_i L, \quad i \in \{H_2, O_2, H_2O\}, \quad (15)$$

– выражение для определения электрической мощности

$$\frac{dP^{el}}{dx} = V_c i_c L, \quad (16)$$

– выражение для определения производства тепла

$$\frac{dQ}{dx} = -\Delta h N_{H_2} L - \frac{dP^{el}}{dx}. \quad (17)$$

Здесь x – координата вдоль потока рабочих тел, м; L – ширина ячейки, м; A – рабочая поверхность элемента, м²; M_i – мольный расход компонентов, моль с⁻¹; N_i – плотность потока компонентов, моль м⁻² с⁻¹; P^{el} – выходная электрическая мощность, Вт; V_c – напряжение ячейки, В; i_c – плотность тока в ячейке, А м⁻²; Q – тепловыделение, Вт; Δh – энтальпийный эффект электрохимической реакции, Дж моль⁻¹.

Начальные условия задачи Коши (система дифференциальных уравнений с заданными начальными условиями) для всех фазовых координат, кроме M_{H_2} и M_{O_2} , нулевые. M_{H_2} определяет единичную мощность установки, а $M_{O_2} = \alpha M_{H_2} / 2$, где α – коэффициент избытка окислителя.

В правой части уравнений системы (14)–(17) плотности потока N_i определяются только плотностью тока:

$$N_{H_2} = -\frac{i_c}{2F}, \quad N_{O_2} = -\frac{i_c}{4F}, \quad N_{H_2O} = \frac{i_c}{2F}. \quad (18)$$

Напряжение ячейки V_c в упрощенном виде (например, [9]) рассчитывается как

$$V_c = E_R - \eta_{ohm} - \eta_c, \quad (19)$$

где E_R – обратимый ЭДС ячейки; $\eta_{ohm} = i_c R_{int}$ – омическая поляризация, R_{int} – внутреннее сопротивление, Ом м² [9]; η_c – катодная поляризация. Обратимый ЭДС ячейки определяется формулой Нернста

$$E_R = E_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right),$$

$$E_0(T) = -\frac{1}{2F} (h_{H_2O} - h_{H_2} - 0.5h_{O_2} - T(s_{H_2O}(T) - s_{H_2}(T) - 0.5s_{O_2}(T))). \quad (20)$$

Парциальные давления связаны с мольными концентрациями в зоне реакции, которые явля-

ются решением задачи Коши на катодном газодиффузионном слое:

$$p_i = C_i \frac{RT}{101300}, \quad (21)$$

$$\frac{dC_i}{dy} = \frac{N_i - \varepsilon_c C_i u}{\varepsilon_c D_i^{eff}}, \quad i \in \{O_2, H_2O\}, \quad u = \frac{\sum N_i}{\sum C_i}. \quad (22)$$

Начальные условия для уравнений (22) на границе катод–канал подвода кислорода определяются молярными расходами компонентов:

$$C_i = \frac{p M_i}{RT \sum M_j}. \quad (23)$$

Активационная поляризация на катоде η_c рассчитывается в зависимости от плотности тока и концентраций компонентов в реакционной зоне

$$i_c = i_0 \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} \left[\exp \left(\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_c}{RT} \right) \right] \quad (24)$$

со следующими константами: $i_0 = 0.2$, $\gamma_c = 1$, $\alpha_c = 1$, $\alpha_a = 0.5$, $C_{O_2}^{ref} = 3.39$ (используются для уравнения (1) в [9]).

Дифференциальные уравнения (22), включенные в расчет правых частей (14)–(17), приводят размерность задачи к 1D + 1D. Задача становится одномерной, если воспользоваться аппроксимационной процедурой, разработанной в [10]:

$$V_c = E_R - b \ln \left(\frac{f_\lambda i_c}{j_*} \right) + b \ln \left(1 - \frac{f_\lambda i_c}{j_{lim}} \right) - Ri_c,$$

$$f_\lambda = -\alpha \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right).$$

Для данного уравнения в [10] предложены следующие константы: $b = 0.048$, $j_{lim} = 1.34 \times 10^4$, $j_* = 0.15$, $R = 0.26 \times 10^{-4}$. Они достаточно хорошо имитируют функциональность уравнений (19)–(24).

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В качестве свободного параметра изложенной модели можно рассматривать рабочую температуру в физических пределах 393–473 К и плотность тока в достигнутых в эксперименте пределах – до 0.5 А/см².

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента нагрузки, вычисленного в рамках физической модели по формуле $k = -P^{el} / \Delta G$, от площади рабочей поверхности A при вариации плотности тока в диапазоне 0.1–0.5 А/см² и следующих параметрах модели:

- температура реакции $T = 433$ К;
- давление $p = 0.1$ МПа;
- расход водорода $M_{H_2} = 1$ моль/с;
- окислитель – воздух;
- стехиометрический коэффициент $\sigma = 34.2$;
- коэффициент избытка окислителя $a = 3$.

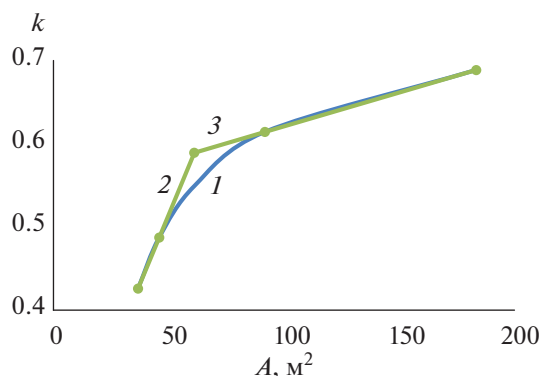


Рис. 2. Зависимость коэффициента нагрузки k от площади рабочей поверхности A .

Переменная по оси абсцисс рис. 2 – площадь рабочей поверхности A – отражает стоимостную характеристику мембранно-электродного узла топливного элемента, а переменная по оси ординат k прямо пропорциональна мощности. В экономических терминах эта кривая представляет собой зависимость прибыли от затрат. Приблизительно она аппроксимируется ломанной из двух участков: 2 – быстрый рост, 3 – медленный рост. Принцип здравого смысла в оптимизации говорит, что затраты следует ограничивать точкой перегиба.

Найдены таким образом приближенные точки перегиба кривых $k = f(A)$ для трех значений рабочих температур. Значения A в этих точках отличаются слабо (≈ 61 м²) и соответствуют плотности тока 0.3008 А/см² при $T = 463$ К и 0.2995 при 403 К. Похоже, что этой вариацией можно пренебречь и принять в качестве оптимальной плотности тока для всех температур 0.3 А/см². В табл. 1 приведены характеристики топливного элемента для рассмотренных трех значений рабочей температуры. Здесь коэффициент нагрузки k является интерфейсом между физической и термодинамической моделями, значения электрической и тепловой мощности топливного элемента могут быть определены по k и с помощью нуль-мерной термодинамической модели.

Данные табл. 1 демонстрируют снижение электрической мощности с ростом рабочей температуры. Причиной является некоторое снижение ЭДС (13), но в основном это результат увеличения

активационной поляризации на катоде η_c (20). Снижение электрической мощности сопровождается ростом тепловой мощности Q , что является дополнительным поводом обратить внимание на утилизацию этой мощности.

УТИЛИЗАЦИЯ ГЕНЕРИРУЕМОГО ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ТЕПЛА

Согласно табл. 1, рассматриваемый топливный элемент преобразует в электричество не более половины располагаемого энтальпийного эффекта электрохимической реакции. И если для низкотемпературных топливных элементов типа PEMFC генерируемое тепло просто записывается в разряд потерь вследствие слишком низкой температуры (по крайней мере, с точки зрения производства электроэнергии), то поступать так же в случае НТ PEMFC было бы непростительным расточительством и вредительством с точки зрения борцов с глобальным потеплением.

Расчетная схема НТ PEMFC (рис. 1) показывает теплообменники на линиях подвода топлива и окислителя – 2–4, 1–3. Они получают тепло от охлаждения продуктов сгорания в теплообменнике 7–8. Выше рассмотрены модели при постоянной температуре, поэтому температура топлива и окислителя на входе в ячейку должна быть равна рабочей температуре реакции. Это значит, что температура продуктов сгорания на входе в теплообменник 7 должна быть выше рабочей температуры на величину больше минимального температурного напора. Расчеты показывают, что минимальный температурный напор 35 К обеспечивается снижением коэффициента использования топлива от 1 до ~ 0.95 и дожиганием остатка топлива при смешении в точке 7 с потоком окислителя.

Опыт подсказывает, что в диапазоне температур 393–473 К оптимальный утилизационный цикл надо искать в классе циклов Ренкина, но для простоты можно ограничиться хорошо знакомым и надежно моделируемым паротурбинным блоком на водяном паре без перегрева. Имеются хорошие программы аппроксимации теплофизических свойств воды и водяного пара, необходимых для расчета цикла Ренкина [11].

На рис. 3 приведены суммарные TQ -диаграммы источников и стоков тепла в гибридной энергетической установке с топливным элементом и паровой турбиной для рабочих температур 403 и 463 К. Источников тепла два: топливный элемент, отвечающий за горизонтальную часть диаграммы, и теплообменник 7–8, отвечающий за наклонные части. Левые наклонные части диаграмм практически эквидистантны по температуре. Это объясняется тем, что здесь происходит передача тепла от продуктов сгорания к реагентам при небольшой разнице по теплоемкости. Горизонтальная часть диаграммы стоков соответствует испарению воды – рабочего тела цикла Ренкина. Правая наклонная часть диаграммы стоков складывается из нагрева

Таблица 1. Характеристики топливного элемента при вариации рабочей температуры

T , К	P^{el} , кВт	Q , кВт	k
403	126.8	104.2	0.58
433	120.1	111.2	0.55
463	113.3	118.3	0.52

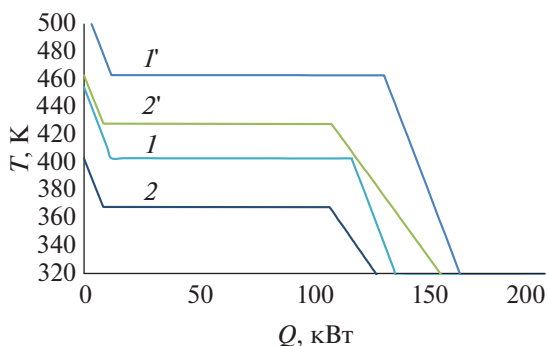


Рис. 3. Суммарные TQ-диаграммы источников (1, 1') и стоков (2, 2') тепла для рабочих температур 403 и 463 К.

Таблица 2. Характеристики гибридной энергетической установки – топливный элемент с утилизационным циклом Ренкина при вариации рабочей температуры

T, K	η_{el}	η_{ST}	η_s	P^{el}	P^{ST}	P^S
403	0.522	0.110	0.570	126.8	11.7	138.5
433	0.494	0.159	0.568	120.1	18.1	138.2
463	0.465	0.200	0.564	113.3	24.1	137.4

Примечание. el – топливный элемент, ST – паровая турбина, S – сумма.

реагентов и воды до точки кипения. Здесь производные диаграмм сильно различаются, и минимальный температурный напор между диаграммами образуется в правой нижней части рисунка в процессе управления абсциссами диаграммы стоков с помощью расхода рабочего тела турбины.

КПД η и мощность P гибридной энергетической установки – по отдельным генерирующим элементам и в сумме – представлены в табл. 2 для трех значений рабочей температуры. КПД топливного элемента снижается с ростом температуры, что очевидно в связи со снижением электрической мощности в табл. 1. КПД и мощность паротурбинного блока (η_{ST} и P^{ST}) увеличиваются в два раза при увеличении температуры от 403 до 463 К, но этого оказывается недостаточно, чтобы переломить падающую тенденцию суммарной мощности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нуль-мерная термодинамическая модель топливного элемента оказалась вполне приемлемой для моделирования гибридных энергетических установок с различными генерирующими элементами. Ее интерфейс с физической моделью топливного элемента может сводиться к единственному параметру – коэффициенту нагрузки –

отношению электрической мощности к энергии Гиббса электрохимической реакции.

С помощью термодинамической и физической моделей определены характеристики высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC) в диапазоне температур 403–463 К, а также характеристики гибридной энергетической установки с утилизацией тепла от топливного элемента паровой турбиной.

КПД и мощность топливного элемента падают с ростом температуры. По-видимому, для этого типа топливного элемента оптимальны минимальные температуры, сохраняющие идентичность типа, т.е. чтобы электрохимическая реакция шла с образованием пара, а не воды.

КПД и мощность паротурбинного блока увеличиваются в два раза с ростом температуры в пределах рассмотренного диапазона. Однако этого недостаточно для повышения суммарных характеристик. Возможно, этого можно достичь выбором оптимального рабочего тела для цикла Ренкина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kivisaari T., Bjornbom P., Sylwan C. Studies of Biomass Fuelled MCFC Systems // J. Power Sources. 2002. V. 104. P. 115.
2. Li M., Rao A.D., Brouwer J., Samuelsen G.S. Design of Highly Efficient Coalbased Integrated Gasification Fuel Cell Power Plants // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 5707.
3. Chan S.H., Ho H.K., Tian Y. Modelling of Simple Hybrid Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Power Plant // J. Power Sources. 2002. V. 109. P. 111.
4. Leucht F., Bessler W.G., Kallo J., Friedrich K.A., Müller-Steinhagen H. Fuel Cell System Modeling for Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Power Plants. Part I: Modeling and Simulation Framework // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 1205.
5. Белов Г.В., Иорши В.С., Юнгман В.С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 191.
6. Aspen Plus® – AspenTech. aspentech.com/products/aspen-plus.aspx
7. Bartlett M. Developing Humidified Gas Turbine Cycles. Doct. Thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2002.
8. Иванов П.П. Термодинамическое моделирование энергетических установок с твердооксидным топливным элементом // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 627.
9. Hu J., Zhang H., Zhai Y., Liu G., Hu J., Yi B. Performance Degradation Studies on PBI/H₃PO₄ High Temperature PEMFC and One-Dimensional Numerical Analysis // Electrochimica Acta. 2006. V. 52. P. 394.
10. Kulikovskiy A., Oetjen H.-F., Wannek Ch. A Simple and Accurate Method for High-temperature PEMFuel Cell Characterisation // Fuel Cells. 2010. V. 10. P. 363.
11. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 1999.

УДК 533.9.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩЕНИЯ ПЫЛЕВЫХ ЧАСТИЦ В СТРАТИФИЦИРОВАННОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО УВЛЕЧЕНИЯ

© 2022 г. Л. Г. Дьячков¹ *, Е. С. Дзлиева², Л. А. Новиков², С. И. Павлов², В. Ю. Карасев²¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: dyachk@mail.ru

Поступило в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принято к публикации 06.12.2022 г.

В данной работе рассмотрены механизмы вращения пылевых частиц в стратифицированном тлеющем разряде при наложении на него продольного магнитного поля. Показано, что даже в магнитных полях $B > 1$ Тл влияние ионного увлечения не является пренебрежимо малым и его учет может приводить к более хорошему согласию с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364422060096

ВВЕДЕНИЕ

Исследования влияния магнитного поля на пылевые структуры в плазме ведутся уже более 20 лет [1–5]. В частности, такое воздействие представляет интерес как способ управления пылевыми частицами в различных технологических процессах. Большинство работ выполнено в ВЧ-разрядах [3–7], но исследования пылевых структур также проводились и в стратифицированных разрядах постоянного тока [8–11]. Стратификация разряда постоянного тока необходима, так как устойчивое положение отрицательно заряженных пылевых частиц возможно только в неоднородном электрическом поле с направленным вниз градиентом ∇E . Одним из наиболее интересных эффектов воздействия магнитного поля на пылевые структуры является их вращение с изменением направления вращения при увеличении поля [8]. При малых полях ($B \sim 0.01$ Тл) вращение происходит против часовой стрелки, если смотреть в направлении магнитного поля, в этом случае угловая скорость вращения полагается отрицательной, $\Omega < 0$. Механизмом такого вращения является ионное увлечение [12]. При увеличении магнитной индукции происходит инверсия вращения, что связано с преобладанием другого механизма вращения. В стратифицированном разряде постоянного тока под действием вихревых токов [13] в магнитном поле происходит вращение нейтрального газа [14, 15]. По длине страты это вращение меняет направление, но в голове страты (его нижней светящейся части), в области устойчивого равновесия пылевых частиц, оно происходит по часовой стрелке, $\Omega > 0$. В полях $B \gtrsim 0.1$ Тл вращение пылевых

частиц, увлекаемых газом, наблюдается в этом же направлении.

В работе [16] измерена скорость вращения пылевых частиц в полях 1.1–2.2 Тл и предложена аналитическая модель для описания такого вращения. Получено удовлетворительное согласие расчета по этой модели с экспериментальными данными. При этом влияние ионного увлечения не учитывалось, так как в данных условиях оно имеет второстепенное значение и его вклад, казалось, может быть порядка погрешности экспериментальных данных или даже меньше. Кроме того, предполагалось, что вклад этого механизма будет на уровне вариации результатов расчета вклада основного в данных условиях механизма — увлечения нейтральным газом, поскольку ряд параметров, используемых в модели, известен приближенно. Тем не менее влияние ионного увлечения на скорость вращения пылевой структуры даже при больших магнитных полях может представлять определенный интерес, и в данном кратком сообщении приводятся результаты расчета с учетом этого влияния.

РАСЧЕТ С УЧЕТОМ ИОННОГО УВЛЕЧЕНИЯ

Эксперимент в [16] проводился в неоне при давлении $p = 0.66$ Торр в разрядной трубке радиусом $R = 0.95$ см, расположенной вертикально, при токе $I = 1.5$ мА. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим односекционным соленоидом длиной 20 см, находящимся в криостате. Магнитное поле было направлено вверх, а электрическое поле — вниз, чтобы удерживать отрицательно заряженные пылевые частицы. Схема эксперимен-

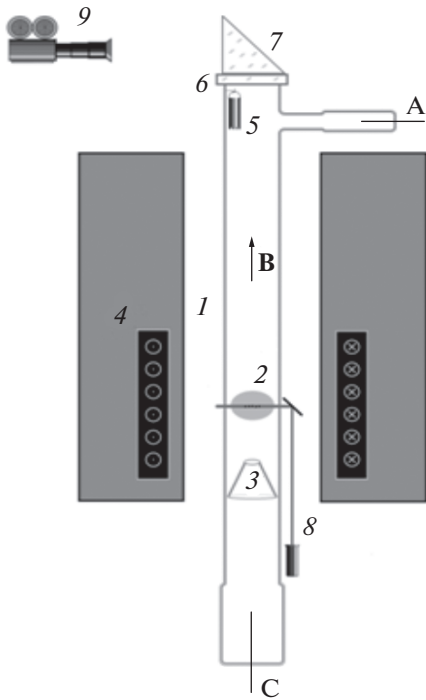


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – разрядная трубка, 2 – пылевая структура в страте, 3 – диэлектрическая вставка, 4 – сверхпроводящий соленоид, 5 – контейнер с пылевыми частицами, 6 – торцевое окно, 7 – поворотная призма, 8 – система лазерного освещения, 9 – видеокамера, А – анод, С – катод.

та приведена на рис. 1. Наблюдения проводились в голове страты, расположенной в центре соленоида, где магнитное поле достаточно однородно. Для создания пылевой структуры применялись полидисперсные кварцевые частицы. Характерный размер частиц в структуре около 4 мкм.

Предложенная в [16] расчетная аналитическая модель опирается на результаты Недоспасова [15] относительно вихревых токов в стратах и использует простые аналитические распределения параметров физических величин вдоль страты. Предполагалось радиальное распределение ионов (электронов) согласно модели Шоттки в виде профиля Бесселя $n_i(r) = n_{i0}J_0(\alpha r/R)$, где n_{i0} – плотность ионов на оси разряда, $\alpha = 2.405$ – первый корень функции Бесселя $J_0(x)$. Стратификация разряда связана, как известно, с нелокальностью процессов в плазме разряда [17], в первую очередь процессов ионизации. В данной работе, как и в [16], рассматривается неоднородность продольного распределения параметров плазмы в стратах без учета нелокальности породивших ее процессов. Распределения плотности ионов (электронов) и температуры электронов вдоль оси страт аппроксимировались соотношениями

$$n_{i0}(z) = n_{i00}[1 - k_n \cos(2\pi z/L)], \quad (1)$$

$$T_e(z) = T_{e0}[1 + k_T \cos(2\pi z/L)], \quad (2)$$

где L – длина страты, z – аксиальная координата пылевой структуры (или ее горизонтального сечения) в страте. Согласно результатам численных расчетов, в рамках самосогласованной модели стратифицированных разрядов [18] параметры k_n в (1) и k_T в (2) должны быть около 0.5. Пылевая структура в [16] имеет небольшие размеры и расположена в приосевой области, поэтому в расчетах можно использовать параметры, соответствующие оси разряда, например, $n_{i0}(z)$. Среднее значение концентрации ионов (электронов) n_{i00} вдоль страты оценивается по разрядному току [16]:

$$n_{i00} = \frac{\alpha n_a \sigma_{ea} I \sqrt{m_e T_{e0}}}{2\pi J_1(\alpha) R^2 e^2 E_0}, \quad (3)$$

где σ_{ea} – газокинетическое сечение рассеяния электрона на атоме неона, E_0 – среднее продольное электрическое поле. Распределение продольного электрического поля вдоль страты задается по [19]:

$$E(z) = \gamma E_0[1 + k_E \exp(\beta \cos(2\pi z/L))],$$

где значения параметров $\beta = 3$, $k_E = 0.5$, $\gamma = 0.29$ выбраны с учетом соответствия с распределением поля в близких экспериментальных условиях.

Результаты расчета угловой скорости пылевой структуры вследствие увлечения нейтральным газом [16] без учета ионного увлечения показаны на рис. 2 штриховыми линиями. Красная кривая соответствует значениям $k_T = k_n = 0.5$, она проходит несколько выше экспериментальных данных. Поэтому данные параметры были уменьшены (в допустимых пределах) до значений $k_T = k_n = 0.4$ (синяя штриховая кривая), в результате согласие с экспериментом улучшилось. Очевидно, что простая расчетная модель, предложенная в [16], не может воспроизвести отклонение экспериментальных данных от плавной зависимости, связанное, возможно, со случайными нерегулярными процессами в разрядной трубке. На рис. 2 показана также зависимость длины страты L от магнитного поля. Зависимость L от k_T и k_n очень слабая, две кривые, соответствующие значениям этих параметров 0.4 и 0.5, практически сливаются.

Ионное увлечение пылевых частиц в полях $B > 1$ Тл, как отмечено во Введении, имеет второстепенное значение, но, тем не менее, его вклад в угловую скорость вращения представляет определенный интерес. Этот вклад имеет отрицательное значение и может быть рассчитан по формуле из [20]

$$\Omega_{id} \cong - \frac{2.9 n_{i0}(z)}{R^2 n_a} \times \frac{T_i z_d^2(z) \tau^3(z) \nu_{ea} \omega_{iB}}{m_i \nu_{ea} (\nu_{ia}^2 + 4\omega_{iB}^2) + 2m_e \nu_{ia} (\nu_{ea}^2 + \omega_{eB}^2)}, \quad (4)$$

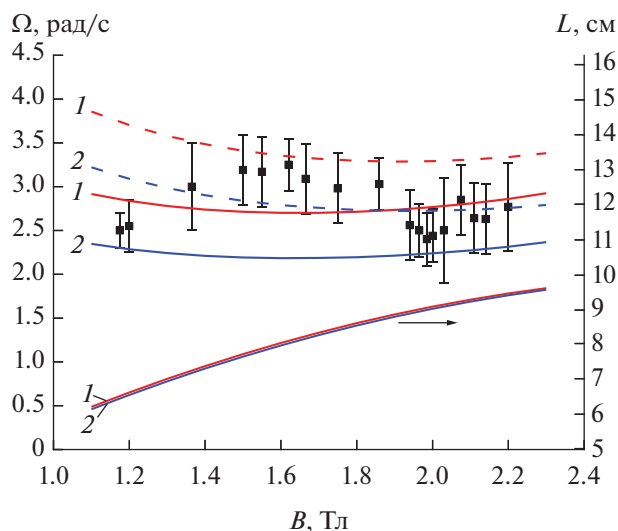


Рис. 2. Зависимость угловой скорости пылевой структуры Ω в страте тлеющего разряда и длины страты L от магнитного поля в неоне при $p = 0.66$ Торр и $I = 1.5$ мА: символы – экспериментальные данные; кривые – расчет с учетом (сплошные) и без учета (штриховые) ионного увлечения при $k_T = k_n = 0.5$ (1) и $k_T = k_n = 0.4$ (2).

которая применима и в полях $B > 1$ Тл. Здесь n_a – концентрация атомов, T_i – температура ионов, $z_d(z) = |Z_d(z)|e^2/aT_e(z)$ – безразмерный заряд пылевой частицы (eZ_d – ее заряд, a – радиус), $\tau(z) = T_e(z)/T_i$ – отношение температур электронов и ионов, $m_{i(e)}$ – масса иона (электрона), $\nu_{i(e)a}$ – частота столкновений ионов (электронов) с атомами, $\omega_{i(e)B}$ – циклотронная частота ионов (электронов).

Важными величинами, влияющими на скорость вращения пылевой структуры как в результате увлечения нейтральным газом, так и ионами, являются длина страты L (ее зависимость от магнитного поля) и координата z , определяющая положение пылевой структуры в страте. Их определение рассматривается в [16] с учетом того, что страта в результате ее удлинения в магнитном поле [17] может частично оказаться за пределами соленоида и тогда ее длину следует ограничивать. Положение пылевой структуры в страте, определяемое ее продольной координатой z , находится из баланса основных сил, действующих на пылевые частицы в вертикальном направлении: электростатической, гравитационной и ионного увлечения. В экспериментальных условиях [16] для диапазона магнитных полей 1.1–1.2 Тл получено $z/L = 0.11$ –0.12. Соответствующие значения $n_{i0}(z)$ используются при расчете составляющей скорости вращения за счет ионного увлечения по (4).

В условиях эксперимента [16] $T_i \approx 300$ К, $T_{e0} \approx 10^2 T_i$, $n_a = 2.12 \times 10^{16}$ см $^{-3}$, $Z_d = -1.3 \times 10^4 e$, $\sigma_{ea} =$

$= 1.8 \times 10^{-15}$ см 2 . По формуле (3) получаем $n_{i0} = 6.6 \times 10^8$ см $^{-3}$. Сплошные кривые на рис. 2 соответствуют результатам расчета с учетом вклада ионного увлечения (4). Роль этого механизма второстепенна, однако даже при $B > 1$ Тл он влияет на скорость вращения пылевых частиц. С его учетом расчет при $k_T = k_e = 0.5$ приводит к лучшему согласию с экспериментом, чем при $k_T = k_e = 0.4$; нет необходимости уменьшать эти параметры, хотя это не принципиально. Более важным является то, что даже при полях $B > 1$ Тл вклад этого механизма не становится пренебрежимо малым по сравнению с увлечением нейтральным газом. Кроме того, учет ионного увлечения несколько изменяет наклон теоретической кривой, что, по мнению авторов, улучшает ее согласие с экспериментом в среднем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В [16] измерена скорость вращения пылевых частиц в стратифицированном тлеющем разряде постоянного тока под действием магнитного поля $B = 1.1$ –2.2 Тл и предложена аналитическая модель для расчета этой скорости в результате увлечения пылевых частиц нейтральным газом. Этот механизм вращения является основным в сильных магнитных полях, а увлечение ионами, которое играет главную роль в слабых полях ($B \sim 10^{-2}$ Тл) и приводит к вращению в противоположном направлении, не учитывалось. В данном сообщении выполнен расчет вклада этого второстепенного механизма для условий [16] и показано, что он не является пренебрежимо малым и составляет около 20% от вклада основного механизма. Однако следует заметить, что неопределенность в значении вклада увлечения нейтральным газом, рассчитанного по аналитической модели, составляет, по-видимому, близкую к этому значению величину, так как ряд параметров, необходимых для расчета по модели, известен приближенно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-00002) в части эксперимента и Министерства науки и высшего образования (соглашение № 075-01056-22-00) в теоретической части.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексная и пылевая плазма: из лаборатории в космос / Под ред. Фортова В., Морфила Г. М.: Физматлит, 2012. 444 с.
2. *Ishihara O., Kamimura T., Hirose K.I., Sato N.* Rotation of a Two-dimensional Coulomb Cluster in a Magnetic Field // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 66. 046406.
3. *Thomas E., Jr., Merlino R.L., Rosenberg M.* Magnetized Dusty Plasmas: The Next Frontier for Complex Plasma Research // *Plasma Phys. Control. Fusion.* 2012. V. 54. 124034.

4. *Melzer A., Kruger H., Schutt S., Mulsow M.* Finite Dust Clusters under Strong Magnetic Fields // *Phys. Plasmas*. 2019. V. 26. 093702.
5. *Choudhary M., Bergert R., Moritz S., Mitich S., Thoma M.H.* Rotational Properties of Annulus Dusty Plasma in a Strong Magnetic Field // *Contrib. Plasma Phys.* 2021. V. 61. № 1. e202000110.
6. *Schwabe M., Konopka U., Bandyopadhyay P., Morfill G.E.* Pattern Formation in a Complex Plasma in High Magnetic Fields // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. 215004.
7. *Thomas E., Jr., Lynch B., Konopka U., Merlino R.L., Rosenberg M.* Observations of Imposed Ordered Structures in a Dusty Plasma at High Magnetic Field // *Phys. Plasmas*. 2015. V. 22. 030701.
8. *Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Ivanov A.Y., Eikhval'd A.I.* Rotational Motion of Dusty Structures in Glow Discharge in Longitudinal Magnetic Field // *Phys. Rev. E*. 2006. V. 74. 066403.
9. *Carstensen J., Greiner F., Hou L.J., Maurer H., Piel A.* Effect of Neutral Gas Motion on the Rotation of Dust Clusters in an Axial Magnetic Field // *Phys. Plasmas*. 2009. V. 16. 013702.
10. *Vasiliev M.M., D'yachkov L.G., Antipov S.N., Huijink R., Petrov O.F., Fortov V.E.* Dynamics of Dust Structures in a DC Discharge under Action of Axial Magnetic Field // *EPL*. 2011. V. 93. 15001.
11. *Dzlieva E.S., Dyachkov L.G., Novikov L.A., Pavlov S.I., Karasev V.Yu.* Complex Plasma in Glow Discharge in a Strong Magnetic Field // *EPL*. 2018. V. 123. 15001.
12. *Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е.* Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.
13. *Цендин Л.Д.* Ионизационные и дрейфово-температурные волны в средах с горячими электронами // *ЖТФ*. 1970. Т. 40. № 8. С. 1600.
14. *Nedospasov A.V.* Motion of Plasma-dust Structures and Gas in a Magnetic Field // *Phys. Rev. E*. 2009. V. 79. 036401.
15. *Nedospasov A.V.* Gas Rotation in a Stratified Positive Column of Discharge in Longitudinal Magnetic Field // *EPL*. 2013. V. 103. 25001.
16. *Dzlieva E.S., D'yachkov L.G., Novikov L.A., Pavlov S.I., Karasev V.Yu.* Complex Plasma in a Stratified Glow Discharge in a Strong Magnetic Field // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2020. V. 29. 085020.
17. *Недоспасов А.В.* Страты // *УФН*. 1968. Т. 94. № 3. С. 439.
18. *Сухинин Г.И., Федосеев А.В.* Самосогласованная кинетическая модель эффекта стратификации разрядов низкого давления в инертных газах // *ТВТ*. 2006. Т. 44. № 2. С. 165.
19. *Golubovskii Yu., Karasev V., Kartasheva A.* Dust Particle Charging in a Stratified Glow Discharge Considering Nonlocal Electron Kinetics // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. 115003.
20. *Dzlieva E.S., D'yachkov L.G., Novikov L.A., Pavlov S.I., Karasev V.Yu.* Fast Rotation of Dust Particle Structures in DC Glow Discharge in a Strong Magnetic Field // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. V. 28. 085020.

УДК 544.3.03

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЦЕЗИЯ

© 2022 г. А. Г. Давыдов*, Н. К. Ткачев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: A.Davydov@ihte.uran.ru

Поступило в редакцию 03.03.2022 г.

После доработки 21.06.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

С помощью термодинамической теории возмущений на базе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер предложено уравнение состояния щелочно-галоидного расплава, учитывающее поляризуемости ионов соли. На примере расплавленных галогенидов цезия вблизи температур плавления проанализированы изменения плотности и отдельных вкладов в давление. Показано, что уравнение состояния описывает плотность данных расплавов с хорошей точностью при использовании табулированных значений ионных радиусов Фуми–Тоси и поляризуемостей Полинга.

DOI: 10.31857/S0040364422050027

ВВЕДЕНИЕ

Солевые расплавы и, в частности, галогениды щелочных металлов (ГЩМ) широко используются в различных промышленных отраслях, связанных с разработкой высокотемпературных источников тока [1], функционированием жидкосолевых ядерных реакторов [2], переработкой отработанного ядерного топлива [3], развитием солнечной энергетики [4], электрохимическим получением металлов [5] и т.д. С точки зрения физики и химии жидкофазных систем плотность является базисным параметром при вычислении структурных факторов и широкого набора термодинамических величин (свободной энергии, энтальпии, энтропии, теплоемкости и др.) [6].

При теоретическом описании плотности ионных систем целесообразно следовать классической линии Кирквуда [7], выбирая в качестве базиса для вычисления плотности сингулярное или твердосферное отталкивание на малых расстояниях и кулоновское взаимодействие на больших, другими словами – взаимодействие заряженных твердых сфер. Однако, как показано в [8, 9], применение простой модели заряженных твердых сфер для расчета плотности щелочно-галоидных расплавов приводит к ее систематическому занижению на 20–30%. Поэтому при построении уравнения состояния важно иметь в виду и дополнительные вклады в парное взаимодействие за счет эффектов второго порядка, обусловленных деформацией (поляризуемостью) электронных оболочек ионов [10]. В [11] предложен вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий на базе системы заряженных твердых сфер в среднесферическом приближении учесть заряд-дипольную поправку в свободную энергию и энтальпию щелоч-

но-галоидных расплавов. При вычислении были использованы экспериментальные значения плотностей.

Цель настоящего исследования – предложить количественное описание плотности галогенидов цезия посредством варианта уравнения состояния, в котором учитывается поляризуемость электронных оболочек ионов в жидкосолевом расплаве.

ТЕОРИЯ

Щелочно-галоидный расплав рассматривается как ионная смесь, состоящая из равного числа ($N_1 = N_2 = 0.5N$) катионов и анионов с электровалентностями $Z_1 = +1$ и $Z_2 = -1$. Доля ионов i -го сорта в смеси определяется как $x_i = N_i/N = 0.5$, а диаметры катиона и аниона – как d_1 и d_2 соответственно.

Основной идеей данной работы является применение термодинамической теории возмущений для учета эффектов второго порядка во взаимодействии ионов [12]. Здесь имеется в виду разложение потенциальной энергии пары ионов по степеням обратного расстояния, где главным членом первого порядка по квантово-механической теории возмущений является кулоновский вклад, а слагаемые второго порядка связаны с деформируемостью электронных оболочек. Системой сравнения для построения термодинамической теории возмущений удобно выбрать многосортную смесь заряженных твердых сфер в рамках среднесферической модели (решение Блюма [13]). Тогда вычисление плотности расплава можно свести к решению системы уравнений, включающей в себя уравнение состояния, а также введенное Блюмом уравнение связи для вычисления параметра Γ , описывающего затухание осцилляций плотности

заряда вокруг центрального иона (аналог обратной длины в теории Дебая–Хюккеля [14]):

$$\begin{cases} \beta P_0 d^3 \equiv p_0 = p_{hs}(\rho) + p_q(\rho, \Gamma) + p_{pol}(\rho, \Gamma), \\ 4\Gamma^2 = \kappa_D^2 \sum_i x_i X_i^2(\rho, \Gamma). \end{cases}$$

Здесь $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $d = 0.5(d_1 + d_2)$ – сумма радиусов катиона и аниона, P_0 – внешнее давление, $p_0 = \beta P_0 d^3$ – его безразмерная величина, $p_{hs}(\rho)$ – вклад за счет твердосферного отталкивания ионов, $p_q(\rho, \Gamma)$ – кулоновский вклад, $p_{pol}(\rho, \Gamma)$ – заряд-дипольный вклад в давление, $\rho = Nd^3/V$ – безразмерная плотность, V – объем смеси, $\kappa_D = d^{-1} \sqrt{4\pi\rho/\Theta}$ – обратная дебаевская длина, $\Theta = \epsilon d/(\beta e^2)$ – приведенная к характерной кулоновской энергии безразмерная температура, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, e – элементарный заряд. Параметр $X_i(\rho, \Gamma)$, определенный в [13], является “эффективной электровалентностью” i -го иона, которая также довольно сложным образом зависит от ρ и Γ .

Вклад твердосферных взаимодействий в давление взят в рамках интерполяционной схемы Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда [15]. Такой выбор является достаточно стандартным для твердосферных смесей в широкой области давлений и температур из-за хорошей точности при сопоставлении с результатами молекулярно-динамического моделирования [15].

Для того чтобы вычислить два других вклада в давление, можно воспользоваться различными путями, общепринятыми в термодинамике. Например, продифференцировать выражение для свободной энергии по плотности или, наоборот, проинтегрировать уравнение для изотермической сжимаемости. Одним из наиболее простых и эффективных способов, использованных, в частности, в [16, 17], является теорема вириала, связывающая тот или иной вклад в давление и энергию системы простым соотношением $p/\rho = (1/3)\beta E/N$. Тогда кулоновский вклад в давление для много-сортной смеси заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей в рамках среднесферической модели может быть вычислен прямо из выражения для энергии, представленного в [13].

Среди эффектов второго порядка наиболее важными являются индукционные силы, вызванные деформациями электронной оболочки одного из ионов посредством поля, создаваемого точечным зарядом другого иона ($\sim R^{-4}$) [10]. Менее значимые эффекты, пропорциональные шестой степени обратного расстояния (лондоновские дисперсионные силы – антипараллельное предпочтение к развороту диполей, а также взаимодействия Маргенау – взаимодействия градиента электри-

ческого поля точечного заряда с квадрупольным моментом другого иона), в настоящей работе существенно опущены, так как оценки показывают их более высокий порядок малости. Используя известные формулы [10], стандартные поляризуемости Полинга [18], а также общепринятые при моделировании свойств расплавов ГЦМ значения ионных радиусов [19], полученные Фуми и Тоси на основе сопоставления экспериментальных и расчетных данных по сжимаемости кристаллов, легко убедиться, что дополнительный вклад в парный потенциал за счет индукционного взаимодействия в случае пары Cs–F на расстоянии $d = 2.99 \text{ \AA}$ равен -0.3144 эВ , в то время как вклад поляризационных эффектов, пропорциональных R^{-6} , для той же пары ионов составляет -0.0454 эВ ($C_{\pm} = 32.456 \text{ эВ \AA}^6$ согласно [20]). Воспользовавшись теоремой вириала и выражением для энергии заряд-дипольного (индукционного) взаимодействия [11], нетрудно получить искомый вклад в давление:

$$p_{pol} = \frac{\rho \beta E_{pol}}{3 N} = \frac{\beta \pi}{3} \sum_{i,j} \left[\rho_{ij}^2 \frac{\tilde{E}_{ij}}{d_{ij}} + \frac{\rho_{ij}}{4\pi^3} \int_0^{\infty} \phi_{ij}^1(k) [S_{ij}^0(k) - \delta_{ij}] k^2 dk \right],$$

где E_{pol} – заряд-дипольный вклад в энергию системы; параметр $E_{ij} = \tilde{E}_{ij} d^3$, найденный в [10], описывает характерную величину энергии заряд-дипольного взаимодействия пары ионов; $\rho_{ij} = (\rho_i \rho_j)^{1/2}$, $\rho_i = x_i \rho$ – парциальная безразмерная плотность; $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ – сумма радиусов двух ионов; δ_{ij} – дельта-функция Кронекера; k – волновое число; $\phi_{ij}^1(k)$ – возмущающая добавка в парный потенциал за счет заряд-дипольных взаимодействий, полученная в [21, 22]. Парциальные структурные факторы системы сравнения заряженных твердых сфер $S_{ij}^0(k)$ определяются с помощью прямых корреляционных функций в фурье-пространстве по общему соотношению для многосортной смеси [23] $\mathbf{S}(k) = [\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{c}}(k)]$. Здесь $\mathbf{1}$ – единичная матрица; $\mathbf{S}(k)$ – матрица, элементами которой являются парциальные структурные факторы $S_{ij}(k)$; $\tilde{\mathbf{c}}(k)$ – матрица с компонентами – фурье-образы прямых корреляционных функций $\rho_{ij} \tilde{c}_{ij}(k)$. Для случая бинарной ионной смеси выражения парциальных структурных факторов и фурье-образов прямых корреляционных функций в рамках среднесферической модели могут быть найдены, например, в работе [11], посвященной анализу энтропии и свободной энергии расплавов ГЦМ. Стоит отметить, однако, что в данной работе при расчетах термодинамических характеристик использовались экспериментальные значения плот-

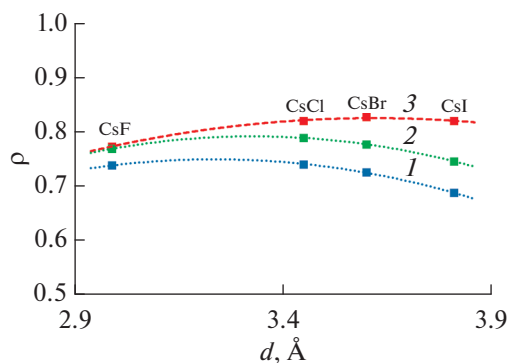


Рис. 1. Результаты расчетов безразмерной плотности жидких галогенидов цезия вблизи их температур плавления в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона: 1 – полученные в рамках модели заряженных твердых сфер, 2 – при дополнительном учете вклада заряд-дипольных взаимодействий, 3 – экспериментальные данные [18].

ностей и их температурных зависимостей. Чтобы избежать использования экспериментальных данных, важной задачей было также разработать уравнение состояния, позволяющее с хорошей точностью вычислять плотности расплавов напрямую в рамках предложенного варианта термодинамической теории возмущений.

Для примера рассматриваются результаты расчетов для жидких галогенидов цезия вблизи их температур плавления. В качестве ионных радиусов использованы общеизвестные значения радиусов Фуми–Тоси [19]. Диэлектрические постоянные рассчитаны с использованием формулы Клаузиуса–Моссотти по справочным данным об ионных поляризуемостях Полинга [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рассчитанные значения безразмерной плотности жидких галогенидов цезия при температурах плавления в зависимости от суммы ионных радиусов, полученные с помощью уравнения состояния для смеси заряженных твердых сфер, а также при учете дополнительного заряд-дипольного вклада во взаимодействие. Видно, что учет индукционного вклада в давление способствует повышению плотности расплавов по сравнению с простой моделью заряженных твердых сфер на величину до 10%, приводя к лучшему согласию с экспериментальными данными по плотности [18] (точки 3). Расхождение между результатами расчетов и экспериментальными данными при этом не превышает 10%, а величина заряд-дипольной добавки возрастает в системах, содержащих более крупные и поляризуемые анионы.

На рис. 2 показаны результаты расчетов отдельных вкладов в безразмерное давление расплавов CsX ($X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) в зависимости от

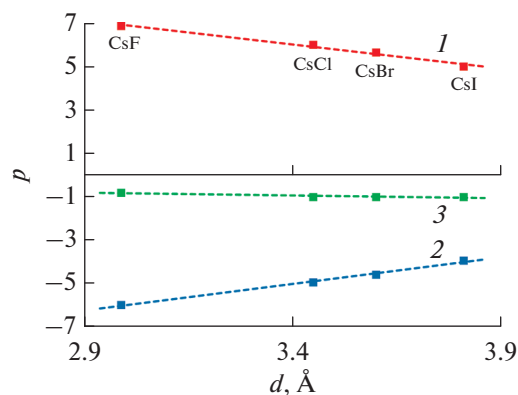


Рис. 2. Рассчитанные значения твердосферного (1), кулоновского (2) и заряд-дипольного (3) вкладов в безразмерное давление жидких галогенидов цезия вблизи их температур плавления в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона.

суммы радиусов катиона и аниона. При возрастании анионного радиуса или суммы ионных радиусов происходит закономерное уменьшение величины как твердосферного, так и кулоновского вкладов, при этом индукционный вклад при переходе от фторида к йодиду цезия по своему абсолютному значению, наоборот, увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен вариант уравнения состояния, позволяющего на базе модели заряженных твердых сфер учитывать заряд-дипольный вклад в межионное взаимодействие жидкосолевых расплавов. На примере расплавленных галогенидов цезия показано, что полученное уравнение состояния описывает плотность щелочно-галогидных расплавов с хорошей точностью. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями плотности составляет не более 10% при использовании стандартных ионных радиусов Фуми–Тоси и поляризуемостей Полинга. Вклад заряд-дипольных взаимодействий в давление составляет 5–10% от величины кулоновского вклада, и его учет приводит к заметному улучшению согласия с экспериментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lantelme F., Groult H.* Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier, 2013. 592 p.
2. *Uhliř J.* Chemistry and Technology of Molten Salt Reactors – History and Perspectives // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 360. P. 6.
3. *Gaune-Scard M.* Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science + Business Media, 2002. 404 p.
4. *Lovering D.G.* Molten Salt Technology. Springer Science + Business Media, 1982. 533 p.

5. *Habashi F.* Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley—VCH, 1997. 2435 p.
6. *Анфельбаум Е.М., Воробьев В.С.* Универсальное уравнение состояния для критической и сверхкритических областей // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 852.
7. *Kirkwood J.G.* Statistical Mechanics of Liquid Solutions // Chem. Rev. 1936. V. 19. P. 275.
8. *Tkachev N.K.* Estimation of Thermodynamic Mixing Functions for Binary Alkali Halide Melts According to Blum's Theory of Asymmetric Electrolytes // High Temp. Mater. Sci. 1996. V. 35. P. 247.
9. *Ткачев Н.К.* К уравнению состояния расплавленных галогенидов щелочных металлов // ТВТ. 1998. Т. 36. № 4. С. 583.
10. *Stillinger F.H.* Equilibrium Theory of Pure Fused Salts. In book: Molten Salt Chemistry. N.Y.: Intersci. Publ., 1964. P. 3.
11. *Davydov A.G., Tkachev N.K.* Estimation of Ion-Induced Dipole Interactions to the Thermodynamics of Alkali Halide Melts // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. 114045.
12. *Solana J.R.* Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. Taylor & Francis Group, 2013. 406 p.
13. *Blum L.* Primitive Electrolytes in the Mean Spherical Approximation // Theor. Chem.: Adv. Perspect. 1980. V. 5. P. 1.
14. *Fisher M.E., Levin Y.* Criticality in Ionic Fluids: Debye-Hückel Theory, Bjerrum and Beyond // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 3826.
15. *Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W.* Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1523.
16. *Waisman E., Lebowitz J.L.* Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres I. Method of Solution // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3086.
17. *Waisman E., Lebowitz J.L.* Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres. II. Results // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3093.
18. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis Group, 2017. 2670 p.
19. *Tosi M.P., Fumi F.G.* Ionic Sizes and Born Repulsive Parameters in the NaCl-type Alkali Halides. II // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 45.
20. *Dixon M., Sangster M.J.L.* Computer Simulation Study of the Structural Properties of Molten Caesium Halides // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977. V. 10. P. 3015.
21. *Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.* Расчет линий ликвидус в солевых смесях LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений // Расплавы. 2021. № 3. С. 233.
22. *Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.* Расчет поверхности ликвидус в бинарных солевых смесях NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF и NaCl–CsCl эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений // Расплавы. 2020. № 5. С. 508.
23. *Ashcroft N.W., Langreth D.C.* Structure of Binary Liquid Mixtures. II. Resistivity of Alloys and the Ion–Ion Interaction // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 500.

УДК 537.311.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ КОНТАКТНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СОПРОТИВЛЕНИИ ГРАФИТА

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

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

Поступило в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 14.08.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

Представлены результаты численного моделирования тепловой задачи, выполненного на основе распределения удельного контактного электрического сопротивления по длине цилиндрического образца графита, определенного экспериментально. Сначала найдено распределение температуры по длине образца в отсутствие контактной поверхности при температурах 400 и 700 К. Задача решена в одномерном по длине цилиндра приближении, с максимальным имитированием условий эксперимента. Учитывается свободная конвекция и радиационный теплообмен на внешней поверхности цилиндра. Далее оценено распределение температуры вдоль оси образца при наличии одной контактной поверхности. Результаты расчета показали, что повышение температуры в области, прилегающей к контактной поверхности, составляет около 1 К при температуре 400 и 10 К при 700 К.

DOI: 10.31857/S0040364422060126

ВВЕДЕНИЕ

Электрическое контактное сопротивление (КС) представляет собой сопротивление, которое возникает при пропускании тока в месте соединения двух элементов образца, составленных из одного или разных материалов. Интерес к изучению физики КС первоначально был стимулирован изучением процесса сварки металлов [1]. В настоящее время исследование процессов, которые имеют место в многослойных тонких покрытиях и пленках, активизировало внимание к физике контактных явлений [2, 3]. Экспериментально в [1] показано, что величина КС прямо пропорционально связана с удельным электрическим сопротивлением (УЭС) монолитного материала, поэтому для исследования контактных явлений выбран графит – проводящий материал с высоким значением УЭС. Первые эксперименты [4, 5], выполненные для случая одной неподвижной контактной поверхности, показали, что влияние КС не ограничено плоскостью соприкосновения элементов образца, а распределено по длине на достаточно протяженное расстояние. Исследования проводились на сплошном цилиндре, изготовленном из графита марки МПГ-7. Образец устанавливался вертикально. Сила тока I , проходящего по образцу, измерялась с помощью 100-А-шунта и вольтметра. Падение напряжения U определялось с использованием несколько точечных поверхностных контактных зондов, расположенных на равном расстоянии от контактной поверхности $l_{\text{зонд}} = 2x_{\text{КС}}$. Изотермичность распределения вдоль оси цилиндра

контролировалась с помощью двух термопар, которые были установлены внутри образца в отверстиях, просверленных на расстоянии $l_{\text{термо}} \approx 40$ мм друг от друга. Зонды размещались между термопарами, что позволило исключить влияние отверстий, просверленных для установки термопар, и повысить точность измерения электрических величин. Исследования проводились на воздухе в стационарном тепловом режиме. Диапазон изученных температур составил 350–750 К. Эксперимент позволил получить распределение контактного УЭС в зависимости от расстояния, которое отсчитывается от контактной поверхности. Однако измерить распределение температур в области, прилегающей к контактной поверхности, оказалось невозможным, так как отверстия, просверленные под термопары, оказали бы негативное влияние на точность измерения электрических величин. Цель данной работы заключается в получении распределения температуры в области, прилегающей к контактной поверхности, на основе экспериментально измеренного вдоль образца распределения удельного электрического КС.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ

Распределение температуры вдоль оси монолитного образца. Численно моделирование выполнялось для двух значений температуры – $T = 400, 700$ К, которые максимально приближены к нижней и верхней границам определяющей темпера-

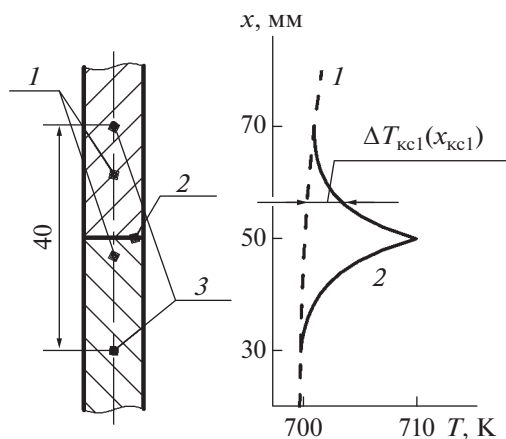


Рис. 1. Экспериментальный образец (а): 1 – два составных элемента образца, 2 – контактная поверхность, 3 – термопары; (б) – пример распределения температуры вдоль оси образца: 1 – температура монолитного образца; 2 – распределение температуры, обусловленное КС.

туры в эксперименте. Объектом моделирования являлся цилиндр диаметром $d = 7.85$ мм и длиной 100 мм, в центральной части которого ($x = 50$ мм) расположена контактная поверхность. Цилиндр расположен вертикально (рис. 1). По образцу пропускается постоянный электрический ток, сила которого равна $I = 16$ А при $T = 400$ К и 49 А при 700 К (определено экспериментально). Известна зависимость УЭС (Ом м) графита от температуры

$$\rho^{\perp} = 1.231 \times 10^{-11} T^2 - 1.9537 \times 10^{-8} T + 1.75549 \times 10^{-5}.$$

Задача решена в одномерной постановке, так как значение числа Био $Bi = \alpha_{эфф} d / \lambda_{МПГ-7} < 0.1$: $Bi \approx 0.0015$ при $T = 400$ К, 0.004 при 700 К. Здесь $\alpha_{эфф}$ – эффективный (конвекция и излучение) коэффициент теплоотдачи, $\lambda_{МПГ-7}$ – теплопроводность графита, 100 Вт/(м К) при $T = 400$ К, 76 при 700 К. Рассматриваемая постановка соответствует “внешней задаче” [6] и означает правомерность приближения равномерного распределения температуры по радиусу цилиндра. В стационарном тепловом режиме на изотермическом участке для поверхности цилиндра выполняется баланс плотностей тепловых потоков:

$$\frac{I^2 \rho^{\perp} l}{(\pi d^2 / 4)(\pi d l)} = 5.67 \times 10^{-8} \epsilon (T_w^4 - T_{о.с}^4) + \alpha_{с.к} (T_w - T_{о.с}). \quad (1)$$

Здесь l – длина изотермического участка; $\epsilon = 0.95$ – интегральная полусферическая излучательная способность графита [7]; T_w – температура поверхности цилиндра, в К; $T_{о.с} = 25 + 273$ К –

температура окружающей среды; $\alpha_{с.к}$ – локальный коэффициент теплоотдачи. Левая часть уравнения (1) соответствует выделяемой мощности, первое слагаемое справа – потери теплоты излучением, второе слагаемое – потери теплоты в результате свободной конвекции воздуха. В ламинарном режиме свободной конвекции на вертикальном цилиндре (по длине $x = 0-100$ мм) $\alpha_{с.к}$ определяется с использованием следующей системы уравнений, в которой локальное значение числа Нуссельта определяется [8] как

$$Nu_x = \frac{\alpha_{с.к} x}{\lambda_{о.с}} = 0.563 (Ra_x \Phi(Pr))^{0.25}, \quad \Phi(Pr) \approx 0.363, \quad (2)$$

$$Ra_x = \frac{g (t_w - t_{о.с}) x^3 Pr}{(t_{опр} + 273) \nu^2} = 10^4 - 10^9.$$

Здесь $\lambda_{о.с}$ – теплопроводность воздуха; Ra_x – число Рэлея при ламинарном режиме течения воздуха; $\Phi(Pr)$ – эмпирическая функция, зависящая от числа Прандтля Pr ; $g = 9.8$ м/с² – ускорение свободного падения; $t_w, t_{о.с}$ – температуры стенки и окружающей среды в градусах Цельсия, $t_{опр} = (t_w + t_{о.с})/2$ – определяющая для всех свойств температура; ν – кинематическая вязкость воздуха. Система уравнений (1), (2) решалась методом последовательного приближения. В качестве первого приближения предполагалось, что по всей длине вертикального цилиндра имеет место равномерное распределение температуры $T_w = 400$ К = const или $T_w = 700$ К = const. С использованием заданного значения температуры внешней поверхности цилиндра и $t_{о.с}$ рассчитывается $t_{опр}$, по которой находят свойства $\lambda_{о.с}, \nu, Pr$. Далее по уравнениям (2) определялись $Ra_x, Nu_x, \alpha_{с.к}$ для каждого сечения x от 0 до 100. Для выбранного значения x (отсчитывается от нижней поверхности экспериментального образца для вертикального цилиндра) методом подбора параметра решалось нелинейное уравнение (1) и находилось распределение температуры поверхности по высоте цилиндра $T_w(x)$ – второе приближение. В третьем приближении повторялась процедура расчета с использованием $T_w(x)$ второго приближения в качестве начального распределения. Оказалось, что найденное $T_w(x)$ третьего приближения практически не отличается от $T_w(x)$ второго приближения, поэтому на рис. 2 приведены результаты $T_w(x)$ второго приближения для вертикально расположенного монолитного образца.

На практике используются не только вертикально, но и горизонтально расположенные проводники тока. Для условий, использованных при $T = 400$ К, выполнен расчет для ламинарного режима свободной конвекции и горизонтального цилиндра $Ra_d = 10^2 - 10^4$. В данном случае величи-

на среднего коэффициента теплоотдачи, который совпадает с локальным $\alpha_{c,k}$, может быть рассчитана [8] как

$$Nu_d = \frac{\alpha_{c,k} d}{\lambda_{o,c}} = 0.85 Ra_d^{0.19}, \quad (3)$$

где нижний индекс d означает, что в качестве определяющего размера используется внешний диаметр цилиндра. На рис. 2 приведены результаты решения системы уравнений (1), (3), найденного методом последовательных приближений (как и в случае вертикального цилиндра), которые показывают, что изменение положения образца на горизонтальное приводит к снижению температуры с $T_w = 400$ К (вертикальное положение) до $T_w = 373$ К. При этом для горизонтально расположенного образца выполняется равномерное распределение температуры вдоль оси. Для вертикально расположенного цилиндра имеет место незначительное повышение температуры от нижней торцевой поверхности к верхней ($\sim 2\%$ на расстоянии 40 мм от нижнего торца).

Распределение температуры вдоль оси образца при наличии одной контактной поверхности. В области, прилегающей к контактной поверхности, дополнительно действует удельное электрическое КС, которое рассчитывается по формуле

$$\rho_{ксл}(x) = \frac{U_{зонд} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}{l_{зонд}} - \rho^\perp,$$

где $\rho_{ксл}$ — удельное контактное электрическое сопротивление одной поверхности; $U_{зонд}$ — падение напряжения на зондах, расположенных на расстоянии $l_{зонд}$ друг от друга ($x_{ксл}$ отсчитывается от контактной поверхности); ρ^\perp — УЭС монолитного графита, измеренное на образце, ось которого перпендикулярна направлению прессования [5]. В [5] значения $\rho_{ксл}(x_{ксл})$, найденные на различных расстояниях $l_{зонд}$, аппроксимированы экспоненциальными функциями

$$\rho_{ксл}(x_{ксл})/\rho^\perp = 25.96299 \exp(-0.28374(l_{зонд}/d))$$

при $T = 400$ К,

$$\rho_{ксл}(x_{ксл})/\rho^\perp = 23.765 \exp(-0.3263(l_{зонд}/d))$$

при $T = 700$ К

(внешнее давление на образец составляло 32 кПа). Для нахождения распределения температуры вдоль оси образца при наличии контактной поверхности предполагалось, что вся выделяемая дополнительная энергия, обусловленная $\rho_{ксл}(x_{ксл})$, отводится теплопроводностью через поперечное сечение цилиндра:

$$\frac{l^2 \rho_{ксл} \Delta l}{(\pi d^2/4)^2} = -\lambda_{МПГ-7} \frac{\Delta T_{ксл}(x_{ксл})}{\Delta l},$$

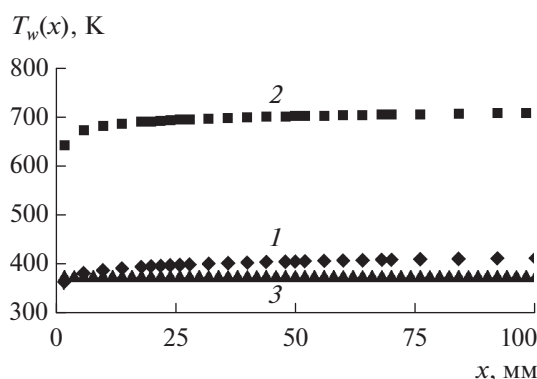


Рис. 2. Зависимость температуры поверхности вдоль оси монолитного образца при вертикальном расположении (отсчитывается от нижнего торца): 1 — $T_w = 400$ К; 2 — 700; 3 — при горизонтальном расположении, $T_w = 400$ К.

где $\Delta l = 1$ мм — длина элементарного участка. Аналогичный подход использовался в работах [1, 9] для оценки теплового эффекта, вызванного наличием контактной поверхности в металлических образцах.

На рис. 3 приведены рассчитанные изменения температуры вдоль оси цилиндра $\Delta T_{ксл}(x_{ксл})$ при $T_w = 400, 700$ К. При указанном подходе отсутствует влияние положения образца в пространстве на $\Delta T_{ксл}(x_{ксл})$. Отметим, что отношение максимальных значений $\Delta T_{ксл}$ в плоскости контакта ($x = 50$ мм) составляет $10.14 \text{ К}/0.8 \text{ К} \approx 13$ при температурах монолитной части 700 и 400 К (рис. 3) ($700/400 \approx 2$). Рост температуры в области влияния контактной поверхности может быть связан и с увеличением тепловыделения в контактной плоскости практически на порядок, и с уменьшением теплопроводности графита при возрастании температуры. Непропорционально сильное повышение температуры, вызванное КС, установлено и при анализе влияния контактного напряжения ($1065^\circ\text{C}/16^\circ\text{C} \approx 66.6$ при $0.43 \text{ В}/0.03 \text{ В} \approx 14.3$) в металлах [1].

Результирующие значения температуры в каждом сечении можно оценить, суммируя соответствующие величины, приведенные на рис. 2, 3.

Важно отметить, что ограничение протяженности области электрического воздействия КС в графите экспериментально определено и составляет $\sim 2.3d \approx 20$ мм (от плоскости контакта) [4, 5]. Протяженность области термического эффекта можно оценить как не на много превосходящую длину области электрического воздействия КС. Это означает, что тепловую задачу необходимо решать в двухмерной постановке [6], а приведенные на рис. 3 значения следует рассматривать как оценку сверху. Соотношение потоков теплоты при $T_w = 400$ К для сечения, прилегающего к контактной поверхно-

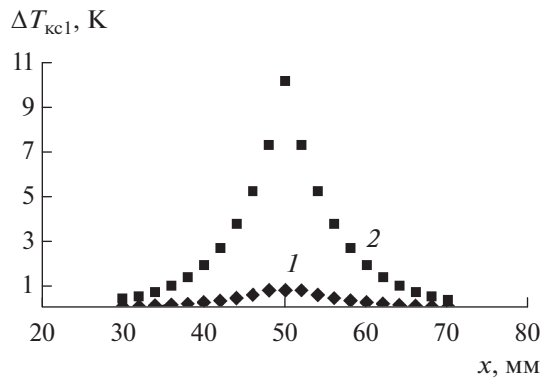


Рис. 3. Дополнительное повышение температуры в окрестности контактной поверхности $\Delta T_{\text{ксл}}(x_{\text{ксл}})$ при температуре монолитной части вертикального образца: 1 – $T_w(x) = 400$ К, 2 – 700 (рис. 2).

сти, составляет приблизительно 2 : 1, где первое значение соответствует потоку, который отводится теплопроводностью вдоль оси образца, второе отвечает потоку, отводимому излучением и свободной конвекцией с боковой поверхности. По мере удаления от контактной поверхности данное соотношение меняется, так как поток, который отводится теплопроводностью, убывает в соответствии с найденным законом распределения $\rho_{\text{ксл}}(x_{\text{ксл}})$. Следовательно, максимальные значения температуры, приведенные на рис. 3, можно оценочно уменьшить на 30% для учета оттока теплоты с боковой поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценка термического эффекта, возникающего в графите марки МПГ-7 в области, прилегающей к контактной поверхности, показала, что температура в плоскости контакта возрастает примерно на 10 К (на 7 К с учетом двухмерности) по отношению к температуре монолитного участка $T_w = 700$ К. Впервые для графита рассчитаны значения повы-

шения температуры в области КС и протяженность области термического эффекта, вызванного КС.

При этом максимальная величина $\Delta T_{\text{ксл}}$ в плоскости контакта ($x = 50$) возрастает примерно в $10.14/0.8 \approx 13$ раз по сравнению с отношением исходных температур T_w монолитной части образца $700/400 \approx 2$. Протяженность областей электрического и термического эффектов, вызванных КС, примерно совпадают.

Работа выполнена по программе 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. Masser R., Braeuer J., Gessner Th. Modeling the Reaction Behavior in Reactive Multilayer Systems on Substrates Used for Water Bonding // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. 244311.
3. Chen J., Zhang G., Baowen L. Thermal Contact Resistance Across Nanoscale Silicon Dioxide and Silicon Interface // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. 064319.
4. Зеодинов М.Г., Костановский А.В., Костановская М.Е., Пронкин А.А. Контактное сопротивление графита // ТВТ. 2022. Т. 60. № 4. С. 519.
5. Зеодинов М.Г., Костановский А.В., Костановская М.Е., Пронкин А.А. Влияние вида источника питания на контактное электрическое сопротивление графита // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 789.
6. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 471 с.
7. Латышев Г.Г., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых тел. Спр. / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 472 с.
8. Цветков Ф.Ф., Керимов Р.В., Величко В.И. Задачник по тепломассообмену. 2-е изд., испр. и доп. М.: ИД МЭИ, 2008. 196 с.
9. Чунихин А.А. Электрические аппараты. Общий курс. М.: Энергоатомиздат, 1988. 720 с.

УДК 541.64:539.2

РАСЧЕТ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛООВОГО ИСКАЖЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАМИД-6/ОРГАНОГЛИНА

© 2022 г. Г. В. Козлов, И. В. Долбин*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступило в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 27.07.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

Выполнен анализ температуры теплового искажения, определяющей верхнюю температурную границу теплостойкости полимерных материалов, на примере нанокompозитов полиамид-6/органоглина. Показано, что повышение данной температуры определяется суммарным содержанием плотноупакованных областей нанокompозита-нанонаполнителя и межфазных областей. Определено существенное влияние степени анизотропии нанонаполнителя в полимерной матрице на теплостойкость нанокompозитов. Предложенная теоретическая модель позволяет прогнозировать температуру теплового искажения рассматриваемых нанокompозитов как функцию содержания нанонаполнителя и степени его анизотропии с достаточно высокой точностью.

DOI: 10.31857/S0040364422050076

ВВЕДЕНИЕ

Температурой теплового искажения T_d полимерных материалов, характеризующей их теплостойкость, обычно называется такая температура, при которой полимерный образец начинает менять форму и размеры при очень низких нагрузках. Температура T_d является граничной для температурного интервала применения таких материалов и этот параметр желательнее иметь как можно большим [1, 2]. Очень эффективным способом решения данной задачи служит введение в полимеры нанонаполнителей. Так, введение в полиамид-6 7.2 мас. % органоглины увеличивает T_d с 333 до 433 К, т.е. на 100 К [1]. Этот эффект авторы [1, 2] объяснили теми же причинами, которые приводят к увеличению модуля упругости нанокompозитов. Кроме того, в работе [1] сделан прогноз повышения температуры T_d в рамках механических моделей, основанный на довольно сложной схеме с пятью подгонными функциями. Такой подход не дает представления о структурных факторах, контролирующих данный эффект повышения T_d . Поэтому целью настоящей работы являются структурный анализ причин повышения теплостойкости и в рамках такого подхода прогнозирование этого эффекта на примере нанокompозитов полиамид-6/органоглина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) марки ВКВ30. В качестве нанонаполнителя применялся Na^+ -монтморилло-

нит, органически модифицированный четвертичным хлоридом аммония реакцией обмена катионов (ММТ). Содержание ММТ в рассматриваемых нанокompозитах варьировалось в пределах 1.6–7.2 мас. %. Нанокompозиты ПА-6/ММТ получены смешиванием компонентов в расплаве на литейной машине модели Arburg Allrounder 305-210-700 при следующих параметрах: температуры цилиндра и пресс-формы – 543 и 353 К, давление – 70 МПа. После получения образцов они помещались в вакуумный десикатор минимум на 24 ч перед испытаниями [1].

Термомеханические характеристики нанокompозитов ПА-6/ММТ исследованы с использованием метода динамического механического термoанализа на приборе Mark II Rheometric Scientific Analyzer. Образцы для испытаний имели следующие размеры: длина – 25 мм, ширина – 10 мм и толщина – 1.1 мм. Испытания проводились в интервале температур 213–473 К со скоростью нагрева 2 К/мин при частоте 1 Гц. Использовано максимальное напряжение 1.82 МПа. Температура теплового искажения нанокompозитов определялась при данном напряжении как температура, при которой десятичный логарифм модуля накопления, выраженный в Па, достигал величины 8.9 [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [3], введение нанонаполнителя в матричный полимер приводит к структурным изменениям, которые в рамках теории перколяции можно рассматривать как образования двухфаз-

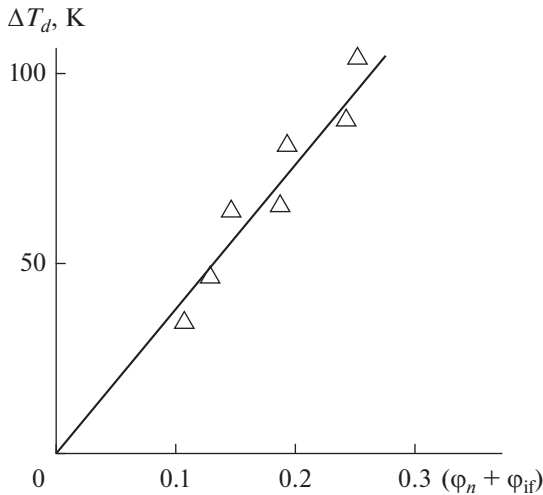


Рис. 1. Зависимость приращения температуры тепловой дисторсии по сравнению с матричным полимером ΔT_d от суммарного параметра $(\varphi_n + \varphi_{if})$ для нанокompозитов ПА-6/ММТ.

ного материала, включающего следующие фазы: менее жесткую полимерную матрицу и более жесткую компоненту, которая состоит из собственно нанонаполнителя и межфазных областей. Экспериментальные результаты продемонстрировали, что при фиксированном содержании нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – органоглины) наблюдается рост температуры тепловой дисторсии ΔT_d по мере увеличения степени анизотропии нанонаполнителя, характеризуемой аспектным отношением α его агрегатов, т.е. отношением длины к толщине. Такое соотношение имеет четко определенный структурный смысл. Авторы [4] показали, что увеличение аспектного отношения α приводит к повышению относительной доли межфазных областей φ_{if} в случае нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Аналогичного эффекта следует ожидать и в случае рассматриваемых нанокompозитов.

В рамках перколяционной модели усиления полимерных нанокompозитов получено следующее соотношение [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}, \quad (1)$$

где E_n , E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита); φ_n , φ_{if} – относительные объемные содержания нанонаполнителя и межфазных областей.

Эффективность нанонаполнителя в повышении температуры теплового искажения (дисторсии) матричного полимера ΔT_d можно охарактеризовать следующей разностью:

$$\Delta T_d = T_d^n - T_d^p, \quad (2)$$

где T_d^n , T_d^p – температуры дисторсии нанокompозита и матричного полимера.

По аналогии с работами [1, 2] полагается, что увеличение температуры T_d^n относительно T_d^p обусловлено теми же причинами, что и повышение модуля упругости E_n , т.е. увеличением параметра $(\varphi_n + \varphi_{if})$ согласно уравнению (1). На рис. 1 приведена зависимость ΔT_d от $(\varphi_n + \varphi_{if})$, которая оказалась линейной и демонстрирует рост ΔT_d по мере увеличения $(\varphi_n + \varphi_{if})$, что аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\Delta T_d = 380(\varphi_n + \varphi_{if}). \quad (3)$$

Повышение ΔT_d по мере увеличения $(\varphi_n + \varphi_{if})$ отражает общую тенденцию роста температуры того или иного перехода с увеличением доли плотноупакованного компонента в структуре полимерных материалов. Так, авторы [5] показали, что в случае композитов полигидроксиэфир/графит температура стеклования T_g увеличивается по мере повышения относительной доли плотноупакованных областей локального порядка (нанокластеров) φ_{cl} согласно уравнению

$$\Delta T_g = 190\varphi_{cl}, \quad (4)$$

где ΔT_g – разность температур стеклования композита и матричного полимера.

Сравнение уравнений (3) и (4) показывает полную идентичность физических концепций, положенных в их основу.

Предложенная модель дает простое и физически ясное предсказание температуры дисторсии T_d полимерных нанокompозитов. В работе [6] предложено следующее уравнение для определения степени усиления E_n/E_m нанокompозитов полимер/органоглина:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha\varphi_n. \quad (5)$$

Сравнение уравнений (1) и (5) позволяет получить формулу для определения параметра $(\varphi_n + \varphi_{if})$:

$$(\varphi_n + \varphi_{if}) = \left(\frac{\alpha\varphi_n}{11} \right)^{1/1.7}. \quad (6)$$

Сочетание уравнений (3) и (6) дает возможность прогнозировать величину ΔT_d и, следовательно, T_d согласно уравнению (2) для произвольных значений α и φ_n . На рис. 2 показано сравнение полученных авторами [1] зависимостей $T_d(\alpha)$ при трех фиксированных значениях φ_n и аналогичных зависимостей, рассчитанных согласно уравнениям (2), (3) и (6). Как можно видеть, предложенная в настоящей работе методика предсказания температуры тепловой дисторсии T_d , несмотря на

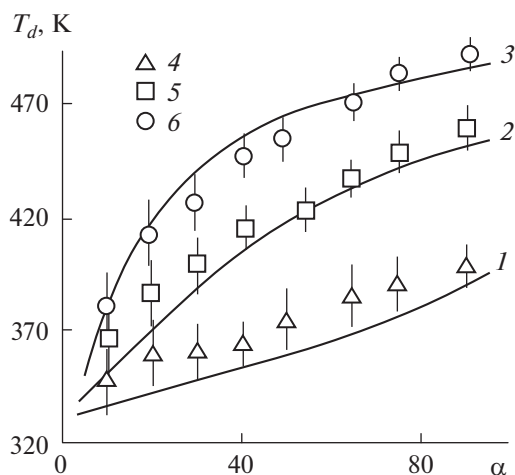


Рис. 2. Сравнение полученных в работе [1] (1–3) и рассчитанных согласно уравнениям (2), (3) и (6) (4–6) зависимостей температуры тепловой дисторсии T_d нанокompозитов ПА-6/ММТ от аспектного отношения α при трех значениях ϕ_n : 1, 4 – 0.0065; 2, 5 – 0.0191; 3, 6 – 0.0303.

свою простоту, хорошо согласуется с полученными значениями в рамках микромеханических моделей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показали, что повышение температуры тепловой дисторсии (тепло-

стойкости) нанокompозитов полимер/органоглина по сравнению с матричным полимером соответствует общей тенденции повышения температуры термических переходов по мере роста содержания плотноупакованных областей структуры. Для рассматриваемых нанокompозитов определяющим фактором является суммарная доля собственно нанонаполнителя и межфазных областей. Предложенная модель позволяет получить простой и физически ясный метод предсказания температуры тепловой дисторсии как функции аспектного отношения и содержания нанонаполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fornes T.D., Paul D.R.* Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories // *Polymer*. 2003. V. 44. № 13. P. 4993.
2. *Paul D.R., Robeson L.M.* Polymer Nanotechnology: Nanocomposites // *Polymer*. 2008. V. 49. № 9. P. 3187.
3. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
4. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокompозитов // *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. № 6. С. 72.
5. *Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н.* Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрансатом, 2008. 363 с.
6. *Schaefer D.W., Justice R.S.* How Nano Are Nanocomposites // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.

УДК 534-13:534.23

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ПРИ НЕЛИНЕЙНЫХ КОЛЕБАНИЯХ ГАЗА В КАНАЛЕ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ

© 2022 г. Д. А. Губайдуллин*, А. А. Кабиров**, Л. Р. Шайдуллин***, С. А. Фадеев****

Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

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

**E-mail: grimoruu@yandex.ru

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

****E-mail: fadeev@imm.knc.ru

Поступило в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

Исследовано влияние вынужденных колебаний газа малой интенсивности на температурное поле в канале прямоугольного сечения. Выявлено неравномерное распределение температуры вдоль боковой стенки канала при резонансе. Максимальный разогрев газа наблюдается вблизи поршня и закрытого торца, что обусловлено работой сил сжатия в пучностях давления на концах канала, образующихся в стоячей волне. Выявлено повышение средней температуры в канале с увеличением длительности эксперимента в резонансном режиме колебаний газа.

DOI: 10.31857/S0040364422050064

ВВЕДЕНИЕ

Исследование нелинейных эффектов, возникающих при вынужденных колебаниях газа в резонаторах, является актуальной задачей, имеющей важное прикладное значение при разработке термоакустических устройств. Такие устройства широко применяются для разделения газовых смесей, сжигания природного газа, в качестве тепловых насосов, термоакустических холодильников [1–5]. Основы термоакустики подробно изложены в ряде работ [1–3, 6, 7]. В [8–10] рассмотрен принцип работы и основные конструкционные особенности термоакустических двигателей и холодильников. Термоакустические явления в круглой закрытой трубе при колебаниях газа вблизи резонанса рассматриваются в [11]. В пучности скорости наблюдается охлаждение газа, при этом на концах трубы регистрируется заметный нагрев. Отмечается сильная зависимость термоакустических эффектов от числа Прандтля. В [12] исследуются акустотермические эффекты при нелинейных колебаниях газа в закрытой трубе на резонансной частоте возбуждения. В условиях перехода к ударно-волновому режиму регистрировался неравномерный тепловой поток вдоль трубы. В [13] рассматриваются особенности передачи тепла от нагретого объекта к стенкам резонансной трубы за счет колебаний газа. В [14] численно исследован режим возбуждения ударно-волнового движения газового столба в цилиндрической трубе; установлено, что профили скорости близки по форме к профилям скорости при колебательном движении в трубе несжимаемой жидкости, наблюдается прогрев газа, обусловленный интенсивностью ударной волны. В некоторых практических приложениях используют-

ся резонаторы со сложной геометрией. В частности, на практике широко распространены резонаторы прямоугольного сечения. Компактный термоакустический холодильник, позволяющий генерировать оптимальное акустическое поле в стеке за счет оригинальной архитектуры, представлен в [15]. Акустические течения играют важную роль в термоакустике, обычно являясь нежелательным механизмом конвективной передачи тепла, который снижает эффективность высокоамплитудных термоакустических устройств. В то же время передача тепла, поддерживаемая акустическими течениями [13], может найти применение в охлаждении горячих объектов, например электронных компонентов. Работа [16] посвящена изучению свойств акустических течений в резонаторах прямоугольного сечения с учетом температурной неоднородности газа. В [17] методом цифровой трассерной визуализации исследовано влияние поперечного градиента температуры на акустические течения в прямоугольном канале. Результаты показывают, что при наличии градиента температуры наблюдается деформация структуры акустических течений. Увеличение градиента температур между верхней и нижней стенками канала ведет к росту скорости акустических течений.

В данной работе проводится исследование влияния вынужденных колебаний газа малой интенсивности на температурное поле в канале прямоугольного сечения вблизи резонансной частоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследования выполнялись на экспериментальной установке (рис. 1) на базе вибростенда I марки

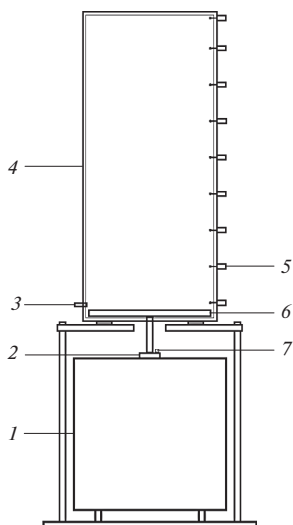


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – вибростенд, 2 – вибростол, 3 – датчик давления, 4 – канал, 5 – термистор, 6 – поршень, 7 – акселерометр.

ES-1-150 фирмы Dongling Vibration (Китай) с усилителем мощности и охлаждающим вентилятором. Для снижения вибрации в лабораторном помещении вибростенд располагался на пневматических амортизирующих подушках. Канал прямоугольного сечения 4 сконструирован из полиметилметакрилатных плит толщиной 0.01 м, что позволяет гарантировать прочность и надежность конструкции. Канал однородного поперечного сечения располагался в вертикальном положении. В основании канала на стол виброгенератора 2 устанавливался плоский поршень 6 с площадью, равной поперечному сечению канала, и толщиной 0.015 м, который двигался по синусоидальному закону с частотой f и амплитудой l . Верхняя часть канала герметично закрывалась пластиной. Высота канала от поршня до пластины составляла $L = 0.925$ м, поперечным сечением канала являлся квадрат со стороной 0.4 м. Таким образом, параметры эксперимента удовлетворяют условию возбуждения плоских волн.

Управление виброгенератором выполнялось с помощью IEPЕ-акселерометра 7 AP2037-100 фирмы Глобал Тест (Россия) и контроллера VENZO 880 фирмы DynaTronic Corporation (Китай) посредством специального программного обеспечения. Для экспериментального определения резонансной частоты канала использовался пьезоэлектрический датчик давления 3 модели 8530С-15 фирмы Bruel & Kjaer (Дания), который был расположен на боковой стенке канала вблизи поршня. Сигнал с датчика передавался через трехканальный мостовой усилитель напряжения на цифровой осциллограф. Эксперименты проводились в воздухе при нормальных условиях и температуре 293 К.

Для измерения температуры использовались термисторы 5 модели B57861-S 103-F40, располо-

женные вдоль стенки канала через 0.1 м друг от друга и на расстоянии 5 мм от поверхности. Термисторы представляли собой температурно-зависимые резисторы, сопротивление которых уменьшается при повышении температуры. Они чаще всего используются для прецизионного измерения температуры в автомобильной, бытовой и промышленной электронике, в системах связи. Термисторы имеют высокую точность и стабильность показаний в широком диапазоне температур.

Для определения температуры на участке канала используется следующая формула [12]:

$$T_1 = \left(\frac{1}{B} \ln \frac{R_1}{R_2} + \frac{1}{T_2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где R_1 – сопротивление термистора при температуре T_1 , R_2 – номинальное сопротивление термистора при нормальной температуре T_2 , B – коэффициент температурной чувствительности. Погрешность измерения определяется погрешностью коэффициента температурной чувствительности B (1%) и погрешностью сопротивления термистора при измеряемой температуре R_2 (1%), тогда, исходя из формулы (1) для расчета температуры, погрешность для рассматриваемого диапазона температур – не более 0.08%.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Колебания совершенного газа в резонаторе могут быть описаны системой уравнений сохранения импульса, массы и энергии [18, 19]

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot (-p \mathbf{I} + \sigma), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (3)$$

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T \right) - \left(\frac{\partial p}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) p \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \sigma : \nabla \mathbf{u}, \quad (4)$$

где \mathbf{u} – вектор скорости, p – давление, ρ – плотность газа, \mathbf{I} – единичный тензор, σ – вязкий тензор напряжений, T – температура, c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, λ – коэффициент теплопроводности. Вязкий тензор напряжений имеет вид [16, 20]

$$\sigma = \mu \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right] + \left(\zeta - \frac{2}{3} \mu \right) (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I},$$

где μ , ζ – динамическая и объемная вязкости. Связь плотности, давления и температуры описывается уравнением состояния

$$p = \rho R T. \quad (5)$$

Система уравнений (2)–(5) решается методом последовательных приближений, когда переменные могут быть записаны в виде разложения

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \bar{\mathbf{u}}_1, \quad p = p_0 + \bar{p}_1, \quad (6)$$

$$\rho = \rho_0 + \bar{\rho}_1, \quad T = T_0 + \bar{T}_1,$$

где индекс соответствует номеру приближения. Так, индекс 1 – первое (акустическое) приближе-

ние. Подставляя соотношения (6) в уравнения (2)–(5) и отбрасывая члены второго порядка малости, в отсутствие среднего потока ($\mathbf{u}_0 = 0$) получаем [21]

$$\frac{\partial \bar{p}_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_0 \bar{\mathbf{u}}_1) = 0, \quad (7)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{\mathbf{u}}_1}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ -\bar{p}_1 \mathbf{I} + \mu \left[\nabla \bar{\mathbf{u}}_1 + (\nabla \bar{\mathbf{u}}_1)^T \right] - \mu \left(\frac{2}{3} - \frac{\zeta}{\mu} \right) (\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}}_1) \mathbf{I} \right\}, \quad (8)$$

$$\rho_0 c_p \left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial t} + (\bar{\mathbf{u}}_1 \cdot \nabla) T_0 \right) - \left(\frac{\partial \bar{p}_1}{\partial t} + (\bar{\mathbf{u}}_1 \cdot \nabla) p_0 \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla \bar{T}_1), \quad (9)$$

$$\bar{p}_1 = \rho_0 \left(\frac{\bar{p}_1}{p_0} - \frac{\bar{T}_1}{T_0} \right). \quad (10)$$

Уравнения (7)–(10) могут быть использованы для расчета акустических характеристик волнового поля. Предполагая гармонический характер колебаний газа, переменные волнового поля можно представить в виде

$$\bar{\varphi}_1 = \varphi_1 e^{i\omega t}, \quad (11)$$

где φ_1 – амплитуда колебаний.

Подставив (11) в систему уравнений (7)–(10), в отсутствие градиентов давления и температуры в невозмущенной среде получаем [19]

$$i\omega \rho_1 + \nabla \cdot (\rho_0 \mathbf{u}_1) = 0, \quad (12)$$

$$i\omega \rho_0 \mathbf{u}_1 = \nabla \cdot \left\{ -p_1 \mathbf{I} + \mu \left[\nabla \mathbf{u}_1 + (\nabla \mathbf{u}_1)^T \right] - \left(\frac{2\mu}{3} - \zeta \right) (\nabla \cdot \mathbf{u}_1) \mathbf{I} \right\}, \quad (13)$$

$$i\omega \rho_0 c_p T_1 = i\omega p_1 + \nabla \cdot (\lambda \nabla T_1), \quad (14)$$

$$\rho_1 = \rho_0 \left(\frac{p_1}{p_0} - \frac{T_1}{T_0} \right). \quad (15)$$

На стенках канала задавалось условие прилипания ($\mathbf{u}_1 = 0$) и изотермическое граничное условие ($T_1 = 0$). На поршне принималось условие вибрирующей стенки $u_{1x} = \omega l$. Скорость колебаний поршня имеет ненулевую только x -компоненту в соответствии с условиями эксперимента. Количественные значения величин μ , ζ , c_p , λ представлены в таблице.

Уравнения (12)–(15) решались численно методом конечных элементов [22] в двумерной постановке задачи [23, 24]. Общее количество четырехугольных элементов сетки составило 7196. Расчетная сетка была построена для правильного

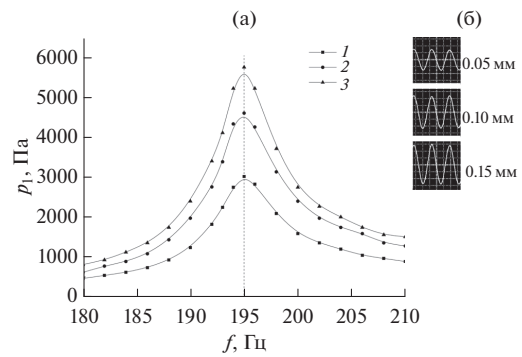


Рис. 2. Амплитудно-частотные характеристики колебаний давления газа: линии – сплайн-аппроксимация (а): 1 – $l = 0.05$ мм, 2 – 0.1, 3 – 0.5; осциллограммы колебаний (б) в канале вблизи резонанса $f_1 = 195$ Гц (числа – значения l).

разрешения пограничного слоя вдоль стенок, когда 40 элементов сетки с регулярным интервалом дискретизировали четырехкратную толщину акустического пограничного слоя. Проверена независимость результатов расчетов от плотности сетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приводятся экспериментальные данные для амплитуды колебаний давления газа вблизи резонансной частоты возбуждения $f_1 = 195$ Гц при амплитудах колебаний поршня $l = 0.05–0.15$ мм. На осциллограммах колебаний газа (рис. 2б) наблюдается слабая нелинейность и форма волны давления сохраняет непрерывный, близкий к гармоническому вид.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны изменения температуры в канале прямоугольного сечения:

$$\Delta T = T_g - T_0,$$

где T_g – температура газа, измеряемая термистором; T_0 – начальная температура газа.

На рис. 3 приведены результаты измерения температуры вдоль боковой стенки канала в установившемся режиме резонансных колебаний газа и расчета распределения амплитуд колебаний давления и скорости газа. Длительность проводимых экспериментов составляла $\tau = 150, 300, 600$ с. Видно, что температура вдоль канала распределена немонотонно. Вблизи концов канала наблюдается максимальный разогрев газа (до $\Delta T = 0.144$ К для $\tau = 600$ с), в центре канала изменения температуры имеют наименьшие значения для всех τ . Разогрев газа вблизи торцов канала обусловлен работой сил сжатия. Так, результаты экспериментальных измерений и расчетов (рис. 3) показывают наличие пучностей давления на торцах канала, что характерно для полуволнового резонатора. Здесь $p_1^* = p_1/p_{\max}$, $u_1^* = u_1/u_{1\max}$, p_{\max} , $u_{1\max}$ – максимальные значения амплитуд колебаний давления и скорости. Аналогичные результаты получены в круглой закрытой трубе в ударно-волновом

Количественные значения параметров модели

μ , Па с	18.13×10^{-6}
ζ , Па с	10.88×10^{-6}
c_p , Дж/(кг К)	1005.4
λ , Вт/(м К)	2.58×10^{-2}

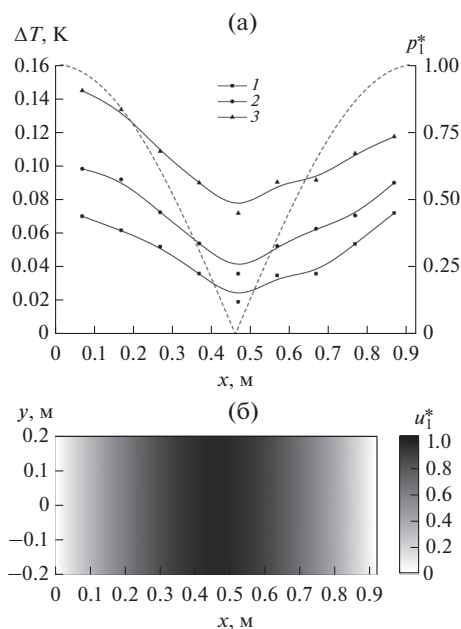


Рис. 3. Распределения температуры вдоль боковой стенки при частоте 195 Гц для амплитуды колебаний поршня 0.15 мм: точки – экспериментальные данные, сплошные линии – сплайн-аппроксимация при $\tau = 150$ с (1), 300 (2), 600 (3); безразмерной амплитуды колебаний давления (штриховая линия) (а) и пространственное распределение безразмерной амплитуды колебаний скорости газа в канале (б).

режиме вблизи резонанса, когда наблюдается нагрев по всей длине резонатора с минимумом в центральной части трубы [11]. На рис. 3б представлено пространственное распределение амплитуды колебаний скорости газа. В связи с тонким акустическим пограничным слоем (в сравнении с поперечными размерами резонатора) в канале наблюдается плоская волна скорости газа. В двумерных углах – течение газа без особенностей.

Максимальный разогрев происходит при $\tau = 600$ с, когда перепад температур между торцом и центром канала составляет 0.073 К. С увеличением продолжительности эксперимента растет среднее значение температуры в канале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально получены амплитудно-частотные характеристики колебаний газа вблизи резонансной частоты возбуждения в канале прямоугольного сечения. При резонансных колебаниях газа устанавливается неоднородное температурное поле вдоль канала. Максимум температуры наблюдается вблизи поршня и закрытого торца, минимум – в центре канала. Продольный профиль температуры соответствует распределению амплитуды колебаний давления газа вдоль канала, которое характерно для полуволнового резонатора. Таким образом, нагрев газа вблизи поршня и закрытого торца обусловлен работой сил сжатия.

С увеличением длительности эксперимента τ наблюдается рост средней температуры газа в канале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rott N. Thermoacoustics // Adv. Appl. Mech. 1980. V. 20. P. 135.
2. Swift G.W. Thermoacoustics. Cham: Springer Cham, 2017. 326 p.
3. Tominaga A. Thermodynamic Aspects of Thermoacoustic Theory // Cryogenics. 1995. V. 35. P. 427.
4. Swift G.W. Thermoacoustic Engines // J. Acoust. Soc. Am. 1988. V. 84. P. 1145.
5. Hariharan N.M., Sivashanmugam P. CFD Simulation of Twin Thermoacoustic Prime Mover for Binary Gas Mixtures // High Temp. 2018. V. 56. № 2. P. 309.
6. Rott N. Damped and Thermally Driven Acoustic Oscillations in Wide and Narrow Tube // Z. Angew. Math. Phys. 1969. V. 20. P. 230.
7. Rott N. Thermally Driven Acoustic Oscillations. Part III: Second-order Heat Flux // Z. Angew. Math. Phys. 1975. V. 26. P. 43.
8. Swift G.W. Thermoacoustic Engines and Refrigerators // Physics Today. 1995. V. 48. P. 22.
9. Tijani M.E.H., Zeegers J.C.H., De Waele A.T.A.M. Construction and Performance of a Thermoacoustic Refrigerator // Cryogenics. 2002. V. 42. P. 59.
10. Bouramdane Z., Bah A., Martaj N., Alaoui M. Thermoacoustic Effect under the Influence of Resonator Curvature // Lecture Notes in Electrical Engineering. 2019. V. 519. P. 164.
11. Merkli P., Thomann H. Thermoacoustic Effects in a Resonance Tube // J. Fluid Mech. 1975. V. 70. P. 161.
12. Kabirov A.A., Shaidullin L.R. Distribution of the Heat Flux on the Axis in a Uniform Closed Tube with Highly Non-Linear Resonant Gas Oscillations // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1923. 012014.
13. Mozurkewich G. Heat Transport by Acoustic Streaming within a Cylindrical Resonator // Appl. Acoust. 2002. V. 63. P. 713.
14. Булович С.В., Виколаинен В.Э. Ударно-волновое течение газа в замкнутой цилиндрической трубе, вызванное гармоническими колебаниями поршня // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. № 10. С. 88.
15. Poignand G., Lihoreau B., Lotton P., Gaviot E., Bruneau M., Gusev V. Optimal Acoustic Fields in Compact Thermoacoustic Refrigerators // Appl. Acoust. 2007. V. 68. P. 642.
16. Cervenka M., Bednarik M. Effect of Inhomogeneous Temperature Fields on Acoustic Streaming Structures in Resonators // J. Acoust. Soc. Am. 2017. V. 141. P. 4418.
17. Nabavi M., Siddiqui K., Dargahi J. Effects of Transverse Temperature Gradient on Acoustic and Streaming Velocity Fields in a Resonant Cavity // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. 051902.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 736 с.
19. Lautrup B. Physics of Continuous Matter, Second Edition: Exotic and Everyday Phenomena in the Macroscopic World. Boca Raton: CRC Press, 2011. 696 p.
20. Шарфарец Б.П., Шарфарец Е.Б., Князьков Н.Н., Пашовкин Т.Н. Некоторые особенности численного решения задач термоупругости и гидродинамики теплопроводящей сжимаемой вязкой жидкости с помощью универсальных пакетов // Научное приборостроение. 2016. Т. 26. № 3. С. 57.
21. Shaidullin L., Fadeev S. Acoustic Gas Oscillations in a Cubic Resonator with a Throat Under Small Perturbations // Appl. Acoust. 2022. V. 192. 108758.
22. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L., Nithiarasu P. The Finite Element Method for Fluid Dynamics. 7th ed. UK: Butterworth-Heinemann, 2014. 544 p.
23. Osipov P.P., Nasyrov R.R. Resonance Curve in Rectangular Closed Channel // Lobachevskii J. Math. 2020. V. 41. P. 1283.
24. Hamilton M.F., Ilinskii Y.A., Zabolotskaya E.A. Acoustic Streaming Generated by Standing Waves in Two-dimensional Channels of Arbitrary Width // J. Acoust. Soc. Am. 2003. V. 113. P. 153.

УДК 544.452.2

ГОРЕНИЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В КАНАЛЕ ПРИ КОЛЬЦЕВОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ

© 2022 г. В. В. Володин, В. В. Голуб*, А. Е. Ельянов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: golub@ihed.ras.ru

Поступило в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

Экспериментально исследована динамика горения водородно-воздушных смесей с содержанием водорода 15 и 20 об. % в каналах круглого сечения при центральном и кольцевом воспламенении. При исследовании кольцевого воспламенения варьировалась ширина щели кольца. Динамика и структура фронта пламени определены при помощи теневой визуализации и высокоскоростной видеосъемки. Установлена оптимальная величина размера кольцевой щели, обеспечивающая максимальную скорость фронта пламени на начальной стадии распространения. Также получено замедление пламени перед переходом к квазиплоскому фронту. Полученные результаты могут быть использованы при разработке перспективных энергетических установок с использованием как горения, так и детонации водородно-воздушных смесей.

DOI: 10.31857/S0040364422050155

ВВЕДЕНИЕ

В связи с сокращением запасов ископаемого топлива и повышением экологических требований к промышленным и транспортным объектам в мире становится актуальным переход на альтернативные энергоносители. Водород является одним из самых перспективных чистых видов топлива на данный момент [1]. Распоряжением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2020 г. № 2634-р [2] утвержден план мероприятий по развитию водородной энергетики, направленный на увеличение производства и расширение сферы применения водорода в качестве экологически чистого энергоносителя.

В работе [3] представлен обзор основных типов и конструкций водородно-кислородных энергетических установок. Применение водородно-кислородных камер непрерывного горения рассматривается в [4–6]. В [7] численно проанализированы режимы горения водорода при его использовании в качестве топлива в камере двигателя внутреннего сгорания (ДВС). В зависимости от размеров и конструкции энергетических установок с использованием водорода необходимо как уменьшение, так и увеличение скорости фронта пламени. В [8, 9] исследованы методы предотвращения нештатных режимов горения в камере ДВС, включая детонационно-подобные.

Результаты аналогичных исследований опубликованы в зарубежных журналах. В [10] показана возможность предотвращения быстрых режимов

горения в камере ДВС с помощью разбавления горючей смеси продуктами сгорания, уменьшив тем самым детонационно-подобный эффект. Работы [11, 12] также посвящены оптимизации режима горения в камере сгорания водородного ДВС.

Задача ускорения пламени в каналах обсуждается на протяжении долгого времени применительно как к взрывобезопасности, так и к энергетическому применению горения и детонации газовых смесей. Например, в работе [13] показан “градиентный” механизм ускорения пламени и формирования взрывных режимов горения. В [14, 15] описан и математически сформулирован механизм распространения “пальцеобразного” пламени. Для сокращения преддетонационного расстояния в каналах часто применяются спирали Шёлкина [16], искривления канала [17] или закрученные ленты [18]. Однако подобные способы ускорения фронта пламени требуют канала длиной, превышающей 10 дм.

Целью настоящей работы являются исследование обратного пальцеобразного пламени, описанного в [19], и определение влияния ширины зазора при кольцевом воспламенении в полуоткрытом канале круглого сечения на ускорение фронта пламени водородно-воздушных смесей.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по горению водородно-воздушных смесей при кольцевом воспламенении проводились в полуоткрытом канале круглого

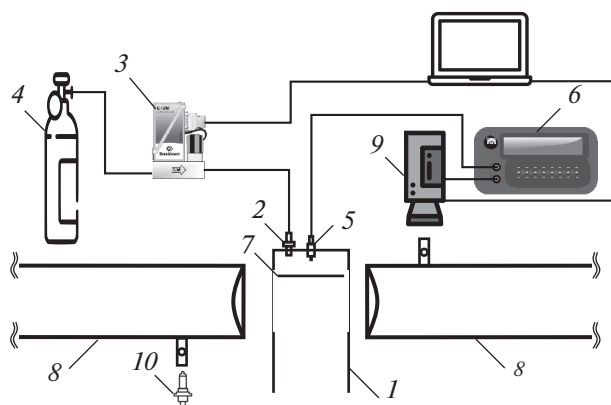


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – полуоткрытый канал; 2 – газовый штуцер; 3 – расходомер; 4 – баллон с горючей смесью; 5 – искровой разрядник; 6 – генератор импульсов; 7 – пластина, обеспечивающая кольцевое зажигание; 8 – теневой прибор; 9 – высокоскоростная камера; 10 – ксеноновая лампа.

сечения 1, изготовленном из органического стекла внутренним диаметром 54 мм, длиной 500 мм и с толщиной стенок 3 мм (рис. 1). Объем канала составил 1 л. Газовая смесь подавалась через штуцер 2, установленный в закрытом конце. Объем газа, необходимый для продувания и заполнения канала, контролировался расходомером Bronkhorst EI-Flow 3 и составлял 5 л. Газовая смесь приготавливалась не менее чем за 24 ч перед экспериментом в газовом баллоне 4 объемом 40 л при избыточном давлении 5 атм.

Искровое воспламенение производилось с использованием свечи зажигания 5, установленной по центру закрытого конца канала. Свеча через коммутатор подключалась к генератору импульсов Г5-63 6. Для формирования различных зазоров кольцевого зажигания в канал помещались пластины 7 диаметром меньше внутреннего диаметра трубы. Пластины оборудованы специальными упорами по краям – для симметричного расположения пластины в трубе, а также с торца – для обеспечения повторяемости расстояния между свечой зажигания и пластиной. В качестве основного параметра, определяющего размер щели, выбрано отношение σ/S в процентах, где σ – площадь пластины, формирующей кольцевую щель; S – площадь поперечного сечения канала.

Положение и форма фронта пламени определялись с помощью теневой визуализации прибором ИАБ-451 8 и высокоскоростной съемкой видеокамерой Phantom VEO 710S 9. Видеосъемка запускалась тем же сигналом генератора 5, что и искра зажигания. Таким образом осуществлялась синхронизация: первые кадры во всех экспери-

ментах соответствуют одинаковому моменту времени. В качестве источника света теневого прибора использовалась ксеноновая лампа 10. В связи с тем, что стенки трубы из оргстекла 1 значительно преломляют плоскопараллельный световой поток, визуализация по всему сечению трубы невозможна. Для устранения этой проблемы в канале вырезаны окна длиной 150 мм, в которые установлена полиэтиленовая пленка толщиной 0.3 мм. Эти окна позволили визуализировать фронт пламени по всему сечению канала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния ширины кольцевого зазора при кольцевом воспламенении на динамику распространения пламени была проведена серия экспериментов в водородно-воздушных смесях с содержанием водорода 15 и 20 об. %. При этом ширина кольцевого зазора, через который происходит воспламенение, равна 0.5, 1, 1.5, 2, 3 и 4.5 мм, т.е. при значениях σ/S , составляющих 96.3, 92.7, 89.2, 85.7, 79.0 и 69.4% соответственно. Также для каждой смеси были проведены эксперименты при воспламенении в центре закрытого конца канала.

На рис. 2 представлены зависимости положения фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 15 об. % вдоль оси трубы от времени при центральном и кольцевом ($\sigma/S = 89.2\%$) воспламенении. При центральном воспламенении фронт пламени вытягивается в осевом направлении, что принято называть пальцеобразным пламенем. Увеличение скорости в осевом направлении связано с вытеснением горючей смеси продуктами сгорания в сторону открытого конца канала. В радиальном направлении пламя движется со скоростью, близкой к нормальной скорости ламинарного пламени. Общая площадь пламени растет до момента гашения цилиндрической области пламени при достижении стенки. На теневых фотографиях (фото *a*, *b* на рис. 2) видно формирование ячеистой структуры. При кольцевом воспламенении фронт пламени вытягивается вдоль стенок, что принято называть обратным пальцеобразным пламенем. При таком распространении пламя вытягивается вдоль стенок. В радиальном направлении пламя сходится к оси канала (фото *c* на рис. 2). Длина цилиндрической области пламени увеличивается, а радиус сокращается, что приводит к постепенному уменьшению массовой скорости горения. После “схлопывания” фронта на оси в момент времени 0.014 с пламя продолжает распространяться в осевом направлении с меньшей скоростью (фото *d* на

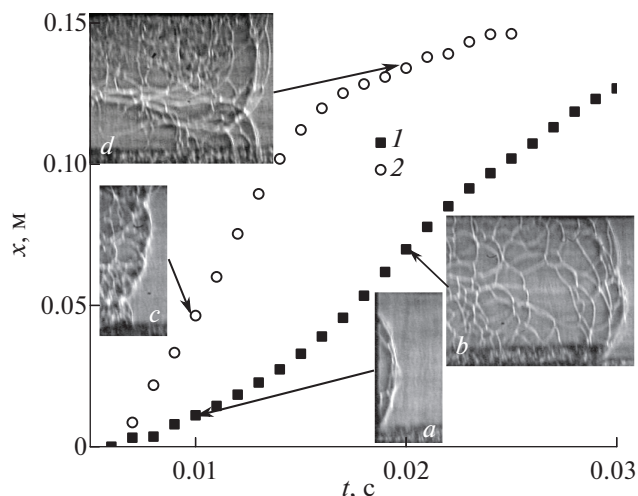


Рис. 2. Зависимости положения фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 15 об. % вдоль оси трубы от степени перекрытия (1) и кольцевом ($\sigma/S = 89.2\%$) (2) воспламенении.

рис. 2). Детально эти режимы распространения пламени разобраны в [19].

Эксперименты, представленные в работе [19], проводились с шириной кольцевого зазора 5 мм ($\sigma/S = 66.4\%$). Аналитическое решение построено в приближении воспламенения в кольцевой области нулевой ширины. В условиях реального канала зажигание происходит в расположенной перед пластиной форкамере. К моменту зажигания в исследуемом канале форкамера заполнена продуктами сгорания при повышенном давлении, которое зависит от ширины зазора. Давление в форкамере определяет скорость струи продуктов сгорания, которая задает начальную осевую скорость пламени. Таким образом, уменьшение ширины зазора сокращает площадь поперечного сечения, но повышает скорость зажигающей кольцевой струи.

На рис. 3 представлены значения максимальной осевой скорости фронта пламени в канале при центральном и кольцевом воспламенении v , нормированные на скорость плоского пламени $S_L\Theta$ (где S_L – нормальная скорость пламени, Θ – коэффициент расширения продуктов сгорания). Видно, что влияние степени перекрытия на скорость фронта пламени немонотонно и имеет максимум при $\sigma/S = 92.7\%$.

“Схлопывание” фронта обратного пальцеобразного пламени приводит к его замедлению. Отношения скорости фронта пламени в конце видимой области к максимальной скорости фронта пламени при центральном воспламенении и кольцевом воспламенении с различной шириной

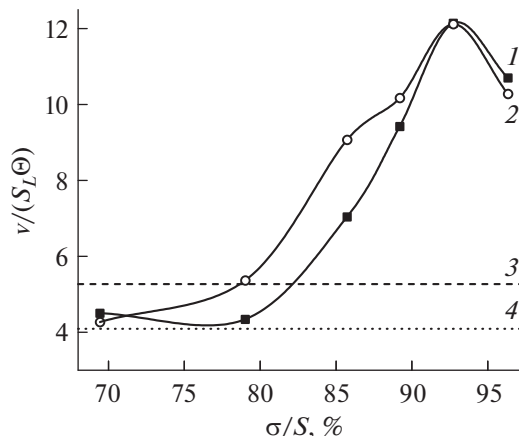


Рис. 3. Зависимость максимальной приведенной скорости распространения фронта пламени в водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 15 (1, 3) и 20 об. % (2, 4) вдоль оси трубы от степени перекрытия (1, 2); линии 3, 4 – максимальные приведенные скорости при центральном зажигании.

щелевого зазора для водородно-воздушных смесей с содержанием водорода 15 и 20 об. % представлены в таблице. Согласно аналитическим моделям, предложенным в [19], фронты пальцеобразного и обратного пальцеобразного пламени существуют на расстоянии от точки воспламенения до $l \leq \Theta R_c$, где R_c – радиус канала. Так, в канале диаметром 54 мм для водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 15 об. % $l \approx 125$ мм. Данная величина позволяет зарегистрировать момент “схлопывания” с использованием описанной экспериментальной установки, и, следовательно, оценить скорость распространения фронта пламени в этот момент, а также ее максимальное значение. Обнаружено, что в смеси с содержанием водорода 15 об. % замедление фронта пламени при кольцевом воспламенении с $\sigma/S = 85.7\%$ в 5.9 раз больше, чем при центральном воспламенении. В смеси с содержанием водорода 20 об. % эффект выражен

Отношения скорости фронта пламени в конце видимой области к максимальной скорости фронта пламени

Тип воспламенения	$\sigma/S, \%$	15 об. %	20 об. %
Центральное		0.47	0.93
Кольцевое	96.3	0.17	0.67
Кольцевое	92.7	0.31	0.67
Кольцевое	89.2	0.10	0.66
Кольцевое	85.7	0.08	0.66
Кольцевое	79.0	0.28	0.68
Кольцевое	69.4	0.36	0.86

слабее, что связано с более высокой (более чем в три раза по теории взрыва в частично открытом объеме) скоростью выходящей из форкамеры воспламеняющей струи. При этом достигается снижение скорости фронта пламени на треть.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кольцевое воспламенение водородно-воздушной смеси в канале приводит к повышенному до трех раз ускорению фронта пламени на начальной стадии распространения по сравнению с центральным. Отношение площади пластины, формирующей кольцевую щель, к площади поперечного сечения канала σ/S , равное 92.7%, обеспечивает максимальную скорость фронта пламени на участке канала длиной до трех диаметров для фронта пламени водородно-воздушных смесей с 15 и 20 об. % содержанием водорода. Определены отношения скоростей фронта пламени в 15%-ной водородно-воздушной смеси в момент схлопывания обратного пальцеобразного пламени к максимальным скоростям фронта пламени при центральном и кольцевом воспламенении. Получено снижение скорости пламени при кольцевом воспламенении в 5.9 раз по сравнению с центральным. Результаты исследования показывают, что кольцевое воспламенение может быть использовано как для снижения детонационно-подобного эффекта при работе двигателей внутреннего сгорания, так и для увеличения начальной скорости фронта на ранних этапах ускорения пламени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chien F., Kamran H.W., Albashar G., Iqbal W. Dynamic Planning, Conversion, and Management Strategy of Different Renewable Energy Sources: a Sustainable Solution for Severe Energy Crises in Emerging Economies // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 7745.
2. План мероприятий “Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года”, 2020. <http://government.ru/docs/40703/>
3. Счастливец А.И., Дуников Д.О., Борзенко В.И., Шматов Д.П. Водородно-кислородные установки для энергетики // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 809.
4. Забайкин В.А. Горение водорода в условиях высокотемпературного сверхзвукового потока // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 582.
5. Аминов Р.З., Егоров А.Н. Исследование процессов сгорания водорода в кислородной среде // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 775.
6. Аминов Р.З., Счастливец А.И., Байрамов А.Н. Экспериментальная оценка состава генерируемого пара при сжигании водорода в кислороде // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 437.
7. Киверин А.Д., Смыгалина А.Е. Механизмы развития интенсивных динамических процессов при сжигании водорода в камерах сгорания ДВС // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 103.
8. Зайченко В.М., Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Цып-лаков А.И. Горение обедненных смесей на основе водорода в двигателе с искровым зажиганием // Изв. РАН. Энергетика. 2018. № 4. С. 87.
9. Кавтарадзе Р.З., Зеленцов А.А., Краснов В.М. Локальный теплообмен в камере сгорания дизеля, конвертированного на природный газ и водород // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 924.
10. Szwaja S. Dilution of Fresh Charge for Reducing Combustion Knock in the Internal Combustion Engine Fueled with Hydrogen Rich Gases // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 19017.
11. Benajes J., Novella R., Gomez-Soriano J., Martinez-Hernandez P.J., Libert C., Dabiri M. Evaluation of the Passive Pre-chamber Ignition Concept for Future High Compression Ratio Turbocharged Spark-ignition Engines // Appl. Energy. 2019. V. 248. P. 576.
12. Verhelst S., Wallner T. Hydrogen-fueled Internal Combustion Engines // Prog. Energy Combust. Sci. 2009. V. 35. P. 490.
13. Зельдович Я.Б., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М., Сивашинский Г.И. О возникновении детонации в неравномерно нагретом газе // ПМТФ. 1970. № 2. С. 76.
14. Саламандра Г.Д., Баженова Т.В., Набоко И.М. Формирование детонационной волны при горении газа в трубах // ЖТФ. 1959. Т. 29. № 11. С. 1354.
15. Demir S., Bychkov V., Chalagalla S.H.R., Akkerman V. Towards a Predictive Scenario of a Burning Accident in a Mining Passage // Combust. Theory Modell. 2017. V. 21. P. 997.
16. Дицент В., Щёлкин К.И. Быстрое горение в шероховатых трубах // ЖФХ. 1945. Т. 19. № 4–5. С. 100.
17. Фролов С.М., Аксенов В.С., Шамшин И.О. Распространение ударных волн и детонации в каналах с U-образными поворотами предельной кривизны // ЖХФ. 2008. Т. 27. № 10. С. 5.
18. Головастов С.В., Микушкин А.Ю., Голуб В.В. Переход горения в детонацию в спиралевидных каналах // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 10. С. 1489.
19. Elyanov A., Golub V., Volodin V. Premixed Hydrogen-air Flame Front Dynamics in Channels with Central and Peripheral Ignition // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 22602.