



# ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

нашему журналу **60** лет

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

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



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 5, 2023

Физика плазмы на страницах журнала “Теплофизика высоких температур”.  
К 60-летию журнала

*Л. Г. Дьячков*

643

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

Диффузия столкновительной плазмы на примере сильнооточной дуги в He.  
Бинарная и тринарная ионизованные смеси

*О. В. Коршунов, Д. И. Кавыркин, В. Ф. Чиннов*

645

Проблема уравнения состояния тугоплавких металлов в околокритической области

*А. С. Шумихин*

655

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Экстраполяция свойств жидкого натрия в область высоких температур и перегревов

*Э. В. Усов*

665

Теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1,  
легированного барием

*И. Н. Ганиев, Р. С. Шоназаров, А. Элмурод, У. Н. Файзуллоев*

673

Расчет теплоемкостей и коэффициентов теплового линейного расширения металлов  
легкой и тяжелой триад платины

*С. В. Терехов*

679

Электросопротивление жидкого углерода (до 9000 К) и жидкого гадолиния (до 6000 К)  
при повышенном давлении и высоких температурах

*С. В. Онуфриев, А. И. Савватимский*

685

О влиянии давления и пористости на параметры уравнения состояния пористого вещества

*Р. К. Бельхеева*

693

Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц.  
Энтропия и теплота плавления

*А. Г. Кузмишев, М. А. Шебзухова, К. Ч. Бжухатлов*

700

Исследование теплофизических свойств углепластика с различным армированием  
методами стационарного теплового потока и дифференциального сканирующего  
калориметра с температурной модуляцией

*И. А. Попов, О. Л. Хамидуллин, Л. М. Амирова, И. А. Попов*

706

## ТЕПЛОМАССОБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

Тепловое состояние области с термоизолированной движущейся границей

*Э. М. Карташов*

714

Ламинарное пульсирующее течение на начальном участке плоского канала

*Е. П. Валеева, В. С. Зюкин*

723

Исследование капельно-ручейковой конденсации методом градиентной теплотметрии

*Э. Р. Зайнуллина, В. Ю. Митяков*

730

Система модельных кинетических уравнений для многокомпонентного газа

*Ю. А. Никитченко, С. А. Попов, Н. И. Сергеева*

736

Динамика пузырьков в сферическом кластере при повышении давления жидкости

*Р. И. Нигматуллин, А. А. Аганин, И. А. Аганин, А. И. Давлетшин*

744

Численное моделирование взаимодействия волны Маха и пограничного слоя на плоской пластине <i>И. В. Егоров, Н. К. Нгуен, Н. В. Пальчеховская</i>	752
Особенности отражения импульсных сигналов от слоя с парогазовыми пузырьками перед жесткой стенкой в воде <i>В. Ш. Шагапов, З. А. Булатова, Г. Ф. Шаяхметов</i>	760
Влияние химических реакций в пограничном слое на обобщенный коэффициент тепломассообмена <i>В. В. Миронов, М. А. Толкач, В. В. Тлевцежев</i>	767

---

## НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Характеристики твердооксидного топливного элемента для термодинамического моделирования энергетических установок <i>А. З. Жук, П. П. Иванов</i>	777
--	-----

---

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Уравнение состояния циркония при высоких давлениях <i>К. В. Хищенко</i>	783
Смачивание твердых тугоплавких металлов жидкими оксидами и расчет их межфазных характеристик <i>М. П. Дохов</i>	787
Ударное сжатие молибдена при воздействии ультракороткими лазерными импульсами <i>С. И. Ашитков, Е. В. Струлева, П. С. Комаров, С. А. Евлашин</i>	790
Естественная термогравитационная конвекция в подогреваемой снизу частично перегородженной квадратной области. Локальный и средний теплообмен <i>И. А. Ермолаев</i>	793
Лабораторные исследования разделения различных водонефтяных эмульсий в высокочастотном электромагнитном поле <i>Р. Р. Зиннатуллин, Л. А. Ковалева</i>	797

---

## ФИЗИКА ПЛАЗМЫ НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА “ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР”. К 60-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

© 2023 г. Л. Г. Дьячков

DOI: 10.31857/S0040364423050204

В 2023 г. исполняется 60 лет с выхода первого номера журнала “Теплофизика высоких температур”. С самого начала одним из основных направлений публикаций журнала были исследования низкотемпературной плазмы. При этом в связи с бурным развитием за прошедшие годы как экспериментальной техники, так и методов вычислений, и с совершенствованием программных продуктов исследователей привлекают все более сложные вопросы физики плазмы.

На страницах журнала широко рассматривались проблемы физики различных типов электрических разрядов: тлеющих, искровых, коронных, дуговых, индукционных высокочастотных (ВЧ и СВЧ), стримерных. Наибольшее число работ посвящено детальному исследованию многочисленных видов дуговых и тлеющих разрядов. Рассматривались барьерные разряды, разряды с полым катодом, винтовая форма дуги. Исследуются все более сложные вопросы воздействия разрядов на вещество, досконально изучаются процессы, происходящие как в приэлектродных областях, так и в межэлектродном промежутке вдали от электродов. Рассматривались возможности перехода одного вида разряда в другой, например, стримерного в искровой. Необходимо отметить целый класс работ по плазмотронам. Довольно много работ посвящено исследованию элементарных процессов, происходящих в плазме электрических разрядов различного типа, их влиянию на состав плазмы. Активно исследовались функции распределения электронов по атомным и молекулярным уровням. Во многих номерах журнала опубликованы статьи по влиянию магнитного поля на электрические разряды, состав плазмы, возникновение неустойчивостей разных типов, волновые процессы, форму страт, светимость плазмы и другие ее свойства.

На протяжении всех лет существования журнала особенно большое внимание уделялось развитию теоретических и экспериментальных методов исследования плотной (неидеальной) плазмы. Здесь значительные успехи достигнуты в понимании процессов, происходящих в такой плазме. Уже в первом десятилетии после основания журнала на его страницах активно обсуждались проблемы

описания неидеальности в рамках физической и химической моделей плазмы, преимущества и недостатки каждой из них. Но даже в рамках каждой из этих моделей предлагались довольно существенно различающиеся подходы и приводящие, соответственно, к заметно различающимся результатам. При описании плазмы в рамках химической модели одним из ключевых моментов является ограничение статистической суммы в зависимости от плотности плазмы, другими словами, способ ее обрезания; важным моментом является также снижение потенциала ионизации. В целом ряде работ использовалось разложение по степеням активности.

Но уже в 1970-е гг. было понятно, что с увеличением плотности плазмы, ее неидеальности, аналитические методы становятся малопродуктивными из-за отсутствия малого параметра, по степеням которого следует делать разложения. И “центр тяжести” теоретических работ в области неидеальной плазмы перемещается на численные расчеты, выполнявшиеся на ЭВМ, которые в то время стали доступными для физиков. Результаты этих расчетов активно публиковались в ТВТ. В связи с бурным развитием и совершенствованием вычислительной техники и программного обеспечения фокус внимания теоретических работ по неидеальной плазме в 1980–1990-е гг. смещается в область численного моделирования. Следует отметить значительный прогресс в этом направлении, особенно в последние годы.

Результаты экспериментальных работ по неидеальной плазме также нашли отражение на страницах журнала. Рассматривались различные методы создания такой плазмы, измерения ее параметров. Довольно много работ за прошедшие десятилетия опубликовано в журнале по экспериментам в ударных трубах, исследованию плазмы, возникающей за ударными волнами. Авторы ряда работ не обошли вниманием и довольно популярную в свое время тему возможного существования плазменного фазового перехода, который в экспериментах так и не был обнаружен.

Следует обратить внимание и на то, что на всем протяжении существования журнала публи-



ковались работы по оптическим свойствам плазмы как атомарной, так и молекулярной. Рассматривались проблемы измерения интенсивности спектральных линий и сплошного спектра, а также их теоретического описания. В частности, определенное внимание было уделено вопросу плавного перехода от линейчатого спектра к непрерывному и расширению переходной области с увеличением плотности плазмы. Этот вопрос рассматривался в связи с проблемой спектроскопической устойчивости припороговых спектров плотной плазмы. Для слабонеидеальной плазмы спектроскопическая устойчивость припороговых спектров не вызвала сомнений, она имела теоретическое обоснование и подтверждалась экспериментальными данными. Но при переходе к достаточно плотной плазме появились экспериментальные результаты, которые можно было трактовать как нарушение такой устойчивости, появление так называемых “окон прозрачности”. Однако так и не удалось прийти к однозначному выводу о возможности такого нарушения. Можно предположить, например, что подобные результаты были связаны со значительной оптической плотностью плазмы, причем разной на разных длинах волн.

Начиная с 1980-х гг. прошлого века, на страницах ТВТ появляются статьи по исследованию плазмы с конденсированной дисперсной фазой (КДФ), ее влиянию на свойства плазмы. А в 1990-х гг. начинают публиковаться статьи по пылевой плазме, исследования которой активно разворачиваются во всем мире. Влияние магнитного поля на элект-

рические разряды, состав плазмы, возникновение неустойчивостей разных типов, волновые процессы, форму страт, светимость плазмы рассматривалось во многих номерах журнала. В журнале публикуются также работы, направленные на совершенствование аэродинамических свойств летательных аппаратов с помощью поверхностных ВЧ-разрядов. Нельзя не упомянуть также немногочисленные, но весьма интересные и актуальные работы по исследованию электрических процессов в атмосфере Земли.

Во всех областях физики плазмы особое внимание уделяется вопросам совершенствования традиционных методов экспериментального и теоретического исследования плазмы, а также разработке новых подходов. На страницах журнала эти вопросы активно обсуждаются все 60 лет. В последнее время в связи с развитием соответствующей техники все большее внимание исследователей привлекают процессы, происходящие при воздействии короткодействующих мощных лазерных импульсов, вплоть до фемтосекундных, на поверхности твердых тел, возникновение кратеров, откольные и другие явления.

В связи с 60-летним юбилеем журнала следует отметить, что журнал “Теплофизика высоких температур” все эти годы занимал одну из ведущих позиций в освещении достижений в области физики низкотемпературной плазмы, и выразить надежду, что и в дальнейшем эта традиция будет продолжена.

УДК 537.523.5; 533.93

## ДИФФУЗИЯ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ НА ПРИМЕРЕ СИЛЬНОТОЧНОЙ ДУГИ В He. БИНАРНАЯ И ТРИНАРНАЯ ИОНИЗОВАННЫЕ СМЕСИ

© 2023 г. О. В. Коршунов<sup>1</sup>, Д. И. Кавыршин<sup>1, 2, \*</sup>, В. Ф. Чиннов<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

\*E-mail: dimakav@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.09.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе с помощью газокинетической теории Чепмена–Энскога первого порядка проведено обоснование применимости модели бинарной смеси для описания диффузионных процессов при разных степенях ионизации однотемпературной плазмы простого газа, состоящей из трех компонентов: атомов, ионов и электронов. На тех же основаниях полученные выражения для тринарной смеси применимы к плазме с трудноионизируемым четвертым компонентом. Выведены термодиффузионные отношения тринарной смеси, особенностью которых является электронная составляющая, не влияющая на диффузионные потоки атомов и ионов. Показано, что в сильноионизованной дуговой плазме He с развитой диффузией и ионизационной неравновесностью термодиффузия не существенна. Отмечено, что при нарушении термодинамического равновесия диффузионные коэффициенты могут не изменяться или уменьшаться в пределах двойки.

DOI: 10.31857/S0040364423050083

### ВВЕДЕНИЕ

Дуговая плазма He атмосферного давления в водоохлаждаемом узком канале давно и успешно исследуется [1–3]. В числе прочих особенностей ее отличим, например, от электродуговой плазмы Ag [4] является явно выраженная ионизационная неравновесность, обусловленная поперечной неоднородностью плазменного потока [3, 5–7]. Эта неоднородность порождает диффузию плазмы к стенкам и встречную диффузию атомов в центр канала [5]. Сами по себе эти процессы переноса в газокинетической теории [8–12] достаточно хорошо изучены [13–16].

Ионизованный газ с тремя компонентами представляет собой предельный случай многокомпонентной плазмы, которой в самой общей постановке диффузионной задачи посвящена работа [17]. При решении напряженность амбиполярного электрического поля исключалась из уравнений для диффузионных потоков. Свое развитие этот метод получил в работах [18–20] и востребован в плазме с четырьмя и более компонентами.

Применительно к плазме гелиевой дуги диффузионный подход присутствует только в работе [21]. В ней для нахождения состава сильноионизованной плазмы He атмосферного давления, создаваемой в проточной дуге с узким каналом истечения, решалась кинетическая задача, которая,

наряду с процессами ступенчатой ионизации атомов, включала в себя процессы радиального переноса атомов, ионов и электронов. Эти процессы оказались ответственными за ионизационную неравновесность плазмы, экспериментально обнаруженную в [5–7].

Учет диффузии в [21] проводился с помощью модели бинарной смеси [8], состоящей из атомов He и электрон-ионного газа  $He^+ + e$ . Особенностью модели было объединение заряженных частиц, обусловленное их совместным (амбиполярным) движением к стенке, в одно целое. В связи с отсутствием в [21] критериев применимости «бинарной» модели возникает вопрос о допустимости такого объединения, ответ на который и является одной из важных целей настоящей работы. Попутно будут оценены напряженность электрического поля, обусловленного разделением зарядов в процессе амбиполярной диффузии, и доля термодиффузии в общем диффузионном потоке. Применимость аналитических моделей диффузии бинарных и тринарных смесей к однотемпературной плазме разного состава с объединением заряженных частиц будет рассмотрена во всем диапазоне изменений степени ионизации.

Для этого необходимо расширить диффузионную задачу в рамках теории Чепмена–Энскога первого порядка до полного числа компонентов, име-

ющихся в плазме He с параметрами  $T = 2.8\text{--}3.7$  эВ и  $n_e = (5\text{--}10) \times 10^{16}$  см $^{-3}$ , отвечающими экспериментальным условиям работ [5, 6]. Будем использовать нумерацию: 1 – e, 2 – He $^+$ , 3 – He.

### РЕШЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ТРИНАРНОЙ СМЕСИ

Для скоростей диффузии вместо одного уравнения с одним бинарным коэффициентом диффузии в смеси трех газов имеем три уравнения [8]:

$$V_i = -\sum_j D_{ij}(d_j + K_j \nabla \ln T), \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (1)$$

связанных условием нормировки потоков в стационарных условиях

$$\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \rho_3 V_3 = 0.$$

Здесь  $D_{ij}$  – коэффициенты диффузии, связанные подобным условием

$$\rho_1 D_{1j} + \rho_2 D_{2j} + \rho_3 D_{3j} = 0, \quad (2)$$

$K_j$  – термодиффузионные отношения, тоже линейно зависимые

$$K_1 + K_2 + K_3 = 0, \quad (3)$$

$\rho_i = m_i n_i$  – плотность частиц массой  $m_i$ ,  $n_1 = n_2 = n_e$  – концентрации заряженных частиц,  $n_3 = n$  – концентрация атомов. Диффузионная сила  $d_i$  исследуемой в [5–7, 21] однотемпературной и почти изобарической плазмы при отсутствии внешних сил складывается из двух частей: градиента доли концентрации  $x_i = n_i/N$ , где  $N = 2n_e + n$  – общая концентрация частиц, и действия поля амбиполярной диффузии [8–10, 12, 14, 16]

$$d_i = \nabla x_i + \frac{x_i e_i E}{T}, \quad (4)$$

где  $e_i$  – заряды частиц ( $e_1 = -e_2 = -e$  – заряд электрона,  $e_3 = 0$ );  $E$  – напряженность электрического поля, порождаемого разделением зарядов. По определению

$$d_1 + d_2 + d_3 = 0. \quad (5)$$

Это сразу позволяет упростить систему уравнений (1), исключив член с  $j = 3$ :

$$V_i = -(D_{i1} - D_{i3})(d_1 + K_1 \nabla \ln T) - (D_{i2} - D_{i3})(d_2 + K_2 \nabla \ln T).$$

Наконец, для того чтобы привести эти скорости к подобию со скоростью в бинарной смеси, запишем их в виде

$$V_i = -D_i [(d_2 + K_2 \nabla \ln T) + \chi_i (d_1 + K_1 \nabla \ln T)], \quad (6)$$

где

$$D_i = D_{i2} - D_{i3} \quad (7)$$

– действующий коэффициент диффузии,

$$\chi_i = (D_{i1} - D_{i3}) / (D_{i2} - D_{i3}) \quad (8)$$

– диффузионное отношение, отражающее вклад электронов.

Коэффициенты диффузии  $D_{ij}$ , в соответствии с теорией процессов переноса в газах [8], найдем из трех систем уравнений (по три уравнения для каждого  $k = 1, 2, 3$ ):

$$\sum_j \Lambda_{ij}^{00} D_{jk} = (\delta_{ik} + \rho_i / \rho), \quad (9)$$

дополненных нормировкой (2). Обратные диффузионные коэффициенты  $\Lambda_{ij}^{00}$ , выраженные через интегральные скобки [8], запишем как

$$\Lambda_{ij}^{00} = -\frac{16}{3\sqrt{\pi}} \frac{x_i x_j N \sigma_{ij}}{v_{ij}}, \quad \Lambda_{ii}^{00} = -\sum_j \Lambda_{ij}^{00}, \quad i \neq j. \quad (10)$$

Здесь нулевые верхние индексы дважды означают приближение первого порядка ( $n - 1 = 0$ ),

$\rho = \sum_i \rho_i$  – общая массовая плотность,  $v_{ij} = \sqrt{\frac{2T}{m_{ij}}}$  –

скорость центра масс сталкивающихся частиц  $i$  и  $j$ ,  $m_{ij}$  – их приведенная масса,  $\sigma_{ij}$  – транспортные сечения упругих  $i$ – $j$ -столкновений в приближении твердых сфер (см. таблицу в Приложении).

Остановимся на последнем подробней. В этом приближении вполне можно рассматривать сечение упругого рассеяния электрона на атоме He  $\sigma_{13} \approx 6 \times 10^{-16}$  см $^2$  [12] и суммарное сечение He–He $^+$  столкновений  $\sigma_{23} \approx 3 \times 10^{-15}$  см $^2$  [21], основной вклад в которое вносят резонансная перезарядка [12, 13] и небольшое (~15%) поляризационное взаимодействие [16]. Все эти сечения в главном диапазоне энергий частиц исследуемой в [21] плазмы 1–10 эВ ( $T \sim 3$  эВ) изменяются на  $\pm 10\%$ . Только кулоновское сечение  $e$ –He $^+$  столкновений  $\sigma_{12} \sim 3 \times 10^{-14}$  см $^2$  является сильно зависящей от энергии функцией, что требует дополнительных расчетов приведенных  $\Omega$ -интегралов [8, 9]. Однако в данной задаче это будет превышением точности, так как сечение  $\sigma_{12}$  отвечает за внутреннее взаимодействие в электрон-ионном газе, которое будет исключено при объединении его в одну компоненту с переходом к модели бинарной смеси. На этом этапе важен лишь порядок величин. Несомненно, что это сечение превышает все остальные.

Линейные комбинации интегральных скобок (10) симметричны:  $\Lambda_{ij}^{00} = \Lambda_{ji}^{00}$ , поэтому  $D_{ij} = D_{ji}$ . С учетом (2) из девяти решений системы уравнений (9) линейно независимыми остаются только три. Опуская громоздкие выкладки, приведем по-

лученные из (9) выражения для трех введенных выше коэффициентов (7)

$$D_1 = D_{12} - D_{13} = (\rho_2 \Lambda_{13}^{00} - \rho_3 \Lambda_{12}^{00}) / \rho A, \quad (11)$$

$$D_2 = D_{22} - D_{23} = -[\rho_3 \Lambda_{12}^{00} + (\rho_1 + \rho_3) \Lambda_{13}^{00}] / \rho A, \quad (12)$$

$$D_3 = D_{32} - D_{33} = [\rho_2 \Lambda_{13}^{00} + (\rho_1 + \rho_2) \Lambda_{12}^{00}] / \rho A, \quad (13)$$

где

$$A = \Lambda_{23}^{00} (\Lambda_{12}^{00} + \Lambda_{13}^{00}) + \Lambda_{12}^{00} \Lambda_{13}^{00},$$

и отношений (8)

$$\chi_1 = \frac{(D_{11} - D_{13})}{(D_{12} - D_{13})} = \quad (14)$$

$$= [\rho_3 \Lambda_{12}^{00} + (\rho_2 + \rho_3) \Lambda_{23}^{00}] / (\rho_3 \Lambda_{12}^{00} - \rho_2 \Lambda_{13}^{00}),$$

$$\chi_2 = \frac{(D_{21} - D_{23})}{(D_{22} - D_{23})} = \quad (15)$$

$$= (\rho_3 \Lambda_{12}^{00} - \rho_1 \Lambda_{23}^{00}) / [\rho_3 \Lambda_{12}^{00} + (\rho_1 + \rho_3) \Lambda_{13}^{00}],$$

$$\chi_3 = \frac{(D_{31} - D_{33})}{(D_{32} - D_{33})} = \quad (16)$$

$$= [\rho_1 \Lambda_{23}^{00} + (\rho_1 + \rho_2) \Lambda_{12}^{00}] / [\rho_2 \Lambda_{13}^{00} + (\rho_1 + \rho_2) \Lambda_{12}^{00}].$$

Все эти выражения применимы для смесей любых трех газов. Учтем специфику плазмы. Поскольку здесь везде присутствует плотность частиц, то уже на этом этапе можно пренебречь массой электрона  $m_e = m_1 = m / 7.35 \times 10^3$  ( $m = m_2 = m_3$  – масса иона и атома He) в коэффициентах для тяжелых компонентов  $i = 2, 3$ . Пренебрегая  $\rho_1$ , из (12), (13) получаем аналогию с бинарной смесью

$$D_2 / \rho_3 = -D_3 / \rho_2 = -(\Lambda_{12}^{00} + \Lambda_{13}^{00}) / \rho A, \quad (17)$$

справедливую при ненулевых плотностях атомов:  $\rho_3 \gg \rho_1$ , что соответствует

$$n / n_e \gg m_e / m, \quad (18)$$

т.е. практически при любых условиях, вплоть до полностью ионизированной плазмы со степенью ионизации, отличной от единицы на малую величину  $\sim m_e / m$ . Аналогичное условие для ионов  $\rho_1 \ll \rho_2$  тождественно неравенству  $m_e \ll m$  и удовлетворяется всегда. Из (15), (16) при малых  $\rho_1$  следует равенство

$$\chi_3 = \chi_2 = \Lambda_{12}^{00} / (\Lambda_{13}^{00} + \Lambda_{12}^{00}), \quad (19)$$

справедливое с точностью до 0.16% (см. ниже). Тогда правые части полученных из (6) уравнений для плотностей потоков диффузии ионов и атомов ( $i = 2, 3$ ) совпадают

$$\rho_2 V_2 = -\rho_3 V_3 = -\rho_2 D_2 \times \\ \times [(d_2 + K_2 \nabla \ln T) + \chi_2 (d_1 + K_1 \nabla \ln T)].$$

Выведенные в Приложении формулы для  $K_{\text{ен}}$  и  $K_2$  с учетом (19) позволяют упростить это уравнение, определяя суммарный вклад термодиффузии равенством

$$K_2 + \chi_2 K_1 = -K_6,$$

для  $K_6$  в Приложении получено термодиффузионное отношение в бинарной смеси атомов и ионов. Окончательно получаем

$$\rho_2 V_2 = -\rho_3 V_3 = -\rho_2 D_2 (d_2 + \chi_2 d_1 - K_6 \nabla \ln T). \quad (20)$$

Отличие от бинарного случая состоит только во вкладе электронов  $\chi_2 d_1$ . Далее будет показано, что этот вклад мал.

Наряду с малой массой электронов вторым важным для процессов переноса свойством плазмы является ее квазинейтральность  $x_1 = x_2$ , которая, в частности, позволяет свести коэффициент диффузии из (17) к коэффициенту бинарной смеси ионов и атомов. Для этого достаточно знать отношение

$$\frac{\Lambda_{23}^{00}}{\Lambda_{13}^{00}} = \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{13}} \sqrt{\frac{m}{2m_e}} \approx 300. \quad (21)$$

Благодаря квазинейтральности оно является константой. Столь большое значение этой константы позволяет с точностью до 0.3% пренебречь последним членом  $A$  в знаменателе в уравнениях (11)–(13). Это значит, что практически при любых параметрах плазмы

$$A = \Lambda_{23}^{00} (\Lambda_{12}^{00} + \Lambda_{13}^{00}).$$

Подставляя эту величину в (17), с учетом (10) приходим к полной аналогии с бинарной смесью

$$D_2 \rho_2 = -D_3 \rho_3 = -\frac{\rho_2 \rho_3}{\rho \Lambda_{23}^{00}} = \frac{m_2 m_3}{\rho} N^2 D, \quad (22)$$

где единственным коэффициентом диффузии во всем диапазоне степеней ионизации He является

$$D = -\frac{x_2 x_3}{\Lambda_{23}^{00}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} \frac{v_{23}}{N \sigma_{23}}.$$

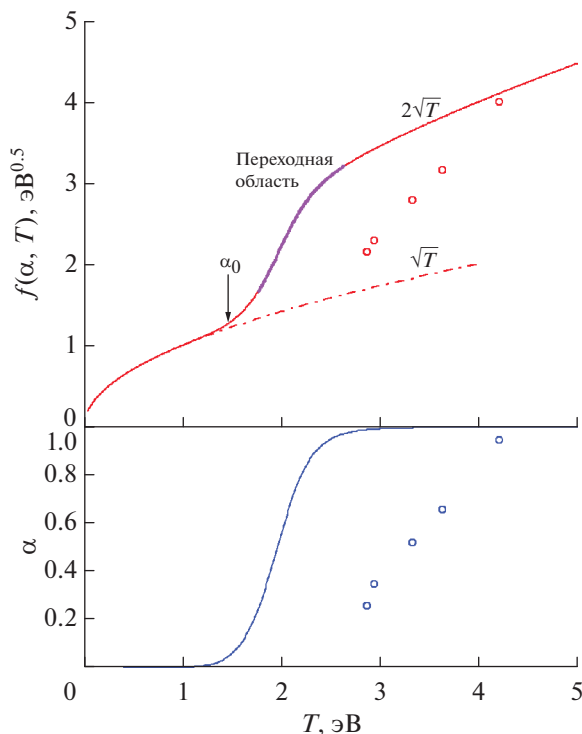
Сравнение с коэффициентом диффузии из работы [21] указывает на ошибочность введения средней массы электрон-ионного газа  $\langle m \rangle = m/2$ , которое приемлемо только в диапазоне исследуемых в работе [21] степеней ионизации 0.5–0.7.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим зависимость коэффициента (22) от параметров плазмы

$$D_2 \rho_2 = f \frac{3\sqrt{\pi} m}{8\sigma_{23}}, \quad f = f(\alpha, T) = (1 + \alpha) \sqrt{T},$$

приведенную на рис. 1. Она обусловлена только входящей в  $D$  скоростью  $v_{23} \sim \sqrt{T}$  и отношением  $mN/\rho = N/(n_e + n) = 1 + \alpha$ , где  $\alpha = n_e/(n_e + n)$  – сте-



**Рис. 1.** Диффузионная функция  $f = (1 + \alpha)\sqrt{T}$  и степень ионизации гелия  $\alpha$  атмосферного давления: сплошные кривые – для равновесной плазмы, когда переходная область  $\alpha = 0.1-0.8$  и граница слабой ионизации  $\alpha_0 \approx 0.02$  находятся в крайне левом положении ( $T = 1.77-2.63$  эВ и  $T = 1.46$  эВ); точки – экспериментальные данные [4, 5] в неравновесной плазме.

пень ионизации. Произведение  $f = (1 + \alpha)\sqrt{T}$  является диффузионной функцией параметров плазмы. Во всем диапазоне изменения  $\alpha = 0-1$  она изменяется всего в два раза. Столько же может дать и изменение температуры в характерных пределах  $T = 1-4$  эВ. Однозначную связь между этими изменениями можно установить только в состоянии локального термодинамического равновесия плазмы, которое при развитой амбиполярной диффузии не достигается даже в условиях сильной ионизации [5-7], прежде всего, из-за обусловленной диффузией перенаселенности основного состояния атома [5, 6, 21]. Поэтому на рис. 1 точками показана также диффузионная характеристика  $f(\alpha, T)$  для экспериментально исследованного в [5, 6] диапазона  $\alpha$  при сильной ионизационной неравновесности плазмы. Степень неравновесности не важна как в ионизационном пределе  $\alpha \sim 1$ , когда диффузионная функция максимальна  $f = 2\sqrt{T}$ , так и при малых  $\alpha \ll 1$ , когда  $f = \sqrt{T}$ . Отклонения от корневых зависимостей при  $\alpha < 0.1$  и  $\alpha > 0.8$  не превышают 10%. Из рис. 1 видно, что ионизационная неравновесность уменьшает эти отклонения, сдвигая промежуточную область  $\alpha = 0.1-0.8$  в сторону больших температур. Отметим, что тер-

модиффузионные отношения являются функцией только мольных долей (см. Приложение), что позволило показать их на рис. 2 во всем диапазоне изменения  $x_1 = 0-0.5$  независимо от степени неравновесности.

Для анализа связанных с электронами выражений (11), (14), (19) необходимо рассчитать еще два соотношения между коэффициентами  $\Lambda_{ij}^{00}$

$$\frac{\Lambda_{12}^{00}}{\Lambda_{13}^{00}} = \frac{\sigma_{12}x_1}{\sigma_{13}x_3} \approx 50 \frac{n_e}{n} \approx 100-25, \tag{23}$$

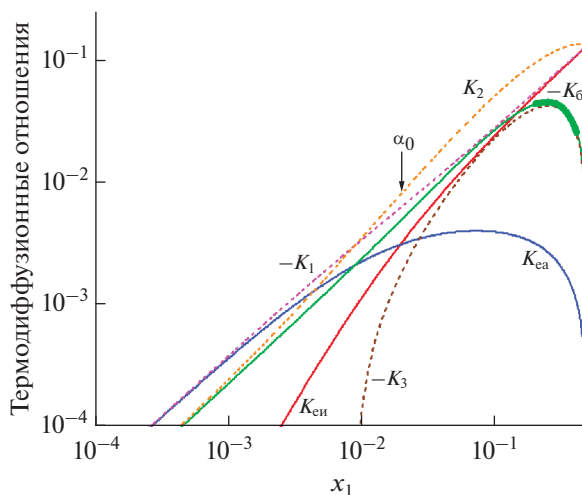
$$\frac{\Lambda_{23}^{00}}{\Lambda_{12}^{00}} = \frac{\sigma_{23}x_3}{\sigma_{12}x_1} \sqrt{\frac{m}{2m_e}} \approx 6 \frac{n}{n_e} \approx 3-12 \tag{24}$$

при  $n/n_e = 1/2-2$ . Здесь  $n = n_3$  – концентрация атомов,  $n_e = n_1 = n_2$  – ионов и электронов. Эти отношения тоже достаточно велики. В отличие от (21) они не постоянны и зависят от одного параметра плазмы – отношения  $n/n_e = x_3/x_1$ , характеризующего степень ионизации. Указанные диапазоны значений отвечают отношениям концентраций  $n/n_e$  в сильноионизованной дуговой плазме из [5, 6, 21], равным  $\sim 1/2-1$  на оси и  $\sim 2-3$  на середине радиуса плазменного канала  $r = 0.5$  мм.

Отношение (23) при подстановке в (11), (19) дает

$$D_1 \approx D_2, \quad \chi_2 = \chi_3 \approx 1. \tag{25}$$

Такие равенства обязаны сильному кулоновскому  $e-i$ -взаимодействию  $\sigma_{12} \gg \sigma_{13}$  и реализуются только в ионизованных газах. В нейтральных смесях трех газов упругое взаимодействие имеет другую природу и другие сечения, так что эти равенства нарушаются: коэффициент  $D_1 \sim (\sigma_{12} - \sigma_{13})$  может поменять знак или равняться нулю, а  $\chi_2$  заметно уменьшиться.



**Рис. 2.** Термодиффузионные отношения в ионизованном Ne: область экспериментов [4, 5]  $x_1 \approx 0.2-0.4$  отмечена утолщением кривой  $-K_6$ , стрелка указывает границу слабой ионизации  $x_1 \approx \alpha_0 \approx 0.02$ .

Последнее происходит и в слабоионизованном газе при  $n/n_e > 50$ . Это видно при подстановке (23)

в (19). Соответствующая условию  $\frac{\Lambda_{12}^{00}}{\Lambda_{13}^{00}} = 1$  степень ионизации  $\alpha_0 \approx 0.02$  для диффузионных процессов является указанной на рис. 1, 2 границей слабой и сильной ионизации, на которой длины свободных пробегов атомов и ионов соизмеримы. Близкие  $\alpha_0$  значения на этой границе получаются и из термодиффузионного отношения  $K_6 \approx -(x_2 + 0.063x_3)/6.6(x_2/x_3 + 0.043x_3/x_2 + 0.38)$  (см. Приложение). Приведенный в (24) диапазон рассматриваемых параметров, соответствующий  $\alpha \approx 0.7-0.3 \gg \alpha_0$ , заведомо относится к области сильной ионизации.

Следует отметить, что граничная степень ионизации  $\alpha_0 \sim 1/\sigma_{12}$  — это единственный параметр кулоновского взаимодействия на рис. 1, 2. Она обратно пропорциональна приведенному  $\Omega$ -интегралу [8] и зависит от  $T$ . Ее уточнение выходит за рамки модели твердых сфер. Приведенное значение  $\alpha_0 \approx 0.02$  используется здесь для оценки сверху.

Теперь рассмотрим отношение (24). Оно позволяет показать, что точность перехода от (15) к (19) весьма высока

$$\frac{\rho_1 \Lambda_{23}^{00}}{\rho_3 \Lambda_{12}^{00}} = \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} \sqrt{\frac{m_e}{2m}} = 0.16\%,$$

а также предельно упростить уравнение (14)

$$\chi_1 \approx 6(1 + n/n_e) \approx 10-20 \quad (26)$$

при  $n/n_e = 1/2-2$ . Погрешность выражений (25), (26) составляет 3–9%. В данном случае большей точности не требуется, так как они характеризуют вклад электронов, который сам оказывается погрешностью (см. ниже).

Полученное для сильноионизованного газа при  $\alpha > \alpha_0$  равенство  $\chi_2 = \chi_3 \approx 1$  из (25) означает суммирование  $d_2 + d_1$  в уравнении (20), что с учетом (5) преобразует его в известное уравнение для плотности потоков в бинарной смеси [8]

$$\rho_3 V_3 = -\rho_2 V_2 = -\frac{m_2 m_3}{\rho} N^2 D(d_3 + K_6 \nabla \ln T). \quad (27)$$

При этом, по определению,  $x_3 + 2x_1 = 1$  и  $d_3 = \nabla x_3 = -2\nabla x_1$ . Отсюда следует известное выражение для коэффициента амбиполярной диффузии  $D_a \approx 2D_i$  [11, 13, 16, 17], которое является следствием суммирования концентраций ионов и электронов при их совместной диффузии. На самом деле в уравнения для скоростей и потоков диффузии (6) и (27) входит не удвоенный коэффициент диффузии ионов, а диффузионная сила с градиентом общей концентрации заряженных частиц  $\nabla(2x_1)$ . Двойка является следствием квазинейтральности  $x_1 = x_2$ .

В слабоионизованной плазме ( $\alpha < \alpha_0$ )  $\chi_2 = \chi_3 \ll 1$  и величиной  $\chi_2 d_1$  в правой части (20) можно вообще пренебречь даже при сопоставимых  $d_1$  и  $d_2$ .

Таким образом, электроны проявляют себя в уравнении (20) только незначительным остатком диффузионной силы  $\chi_2 d_1$  в небольшой окрестности  $\alpha_0$ . Они не вносят вклада в термодиффузию атомов и ионов, которая определяется бинарной (ионно-атомной) составляющей  $K_6$  при всех степенях ионизации.

Осталось определить в уравнении (6) связь между вкладами ионов  $d_2 + K_2 \nabla \ln T$  и электронов  $d_1 + K_1 \nabla \ln T$ . Для этого воспользуемся третьим важным свойством процессов переноса в ионизованных газах: равенством скоростей диффузии ионов и электронов, поскольку она происходит амбиполярно (совместно). Приравнявая уравнения (6) для  $i = 1, 2$  и подставляя коэффициенты из (11), (12) и (14), (15), приходим к основному результату — несущественности диффузионной силы и термодиффузии электронов:

$$\begin{aligned} \frac{d_2 + K_2 \nabla \ln T}{d_1 + K_1 \nabla \ln T} &= \\ &= \frac{D_2 \chi_2 - D_1 \chi_1}{D_1 - D_2} = \frac{\Lambda_{23}^{00}}{\Lambda_{13}^{00}} = \text{const} \approx 300 \end{aligned} \quad (28)$$

(см. (21)). Несмотря на свою простоту, соотношение выполняется при всех  $\alpha$ , является точным и не содержит сечения промежуточного взаимодействия между ионами и электронами, что подтверждает как правильность электрон-ионного объединения, так и отсутствие необходимости уточнения  $\sigma_{12}$  и  $\Lambda_{12}^{00}$ , не отвечающих модели твердых сфер. Поскольку в (28) входят термодиффузионные отношения, необходимо отметить, что в сильноионизованной плазме Не атмосферного давления термодиффузия слаба (см. ниже) и примерно одинакова для всех составляющих смеси:  $K_1 \sim -K_2 \sim K_3$  (см. рис. 2).

Для тяжелых элементов отношение (28) еще в несколько раз больше. Благодаря такому большому значению, для всех  $i$  в уравнении (6) можно пренебречь членом  $d_i + K_i \nabla \ln T$  (даже для электронов ( $i = 1$ ), несмотря на немалую величину  $\chi_1$  согласно (26)). Да и само уравнение (6) для электронов уже не представляет интереса, так как скорости диффузии электронов и ионов совпадают  $V_1 = V_2$  и определяются уравнением (20). Более того, отношение (28) позволяет с точностью до термодиффузионной составляющей  $K_1 \nabla \ln T$  получить из (5) равенство, присущее бинарной смеси ионов и атомов:

$$-d_2 \approx d_3 \gg -d_1.$$

Оно выявляет особенность диффузии плазмы, заключающуюся в диффузионных силах (4). Электрическое поле, возникающее при амбиполярной диффузии ионов и электронов, удваивает градиент мольной доли концентрации ионов  $d_2 \approx 2\nabla x_1$  и обнуляет диффузионную силу электронов  $d_1 \sim 0$ . В итоге, величина  $\chi_2 d_1$  всегда незначительна и уравнения (27) и (20) совпадают с точностью, задаваемой соотношением (28).

На этом решение поставленной задачи можно считать завершённым и «бинарность» диффузии в тринарной смеси ионизованного простого газа доказанной.

В дополнение к проведённому исследованию необходимо осветить вопросы о напряженности амбиполярного электрического поля и роли термодиффузии. Электрическое поле возникает из-за небольшого разделения зарядов при совместной диффузии ионов и электронов. Полагая в соответствии с (28)  $d_1 \approx 0$ , из (4) получаем

$$E \approx -\frac{T}{e} \nabla \ln x_1. \quad (29)$$

Подобное выражение приводится также в [16] и других работах. Отсюда, зная пространственные зависимости температуры и мольной доли концентрации электронов, можно найти силовые линии напряженностей амбиполярного поля. Применительно к гелиевой дуге [21] выражение (29) представляет собой связь радиальных зависимостей  $x_1 = x_1(r)$ ,  $T = T(r)$  и  $E = E(r)$ . Используя экспериментальную аппроксимацию из [21]

$$n_e(r) = n_e^0 [1 - (r/r_e)^2]$$

и полагая  $N \approx \text{const}$  [21], приходим к выражению

$$E \approx -\frac{T n_e^0 2r}{e n_e r_e^2}.$$

Здесь концентрация электронов на оси  $n_e = (8.7-9.4) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и параметр аппроксимации  $r_e = 0.8-0.85 \text{ мм}$  изменяются в диапазонах тока дуги  $I = 200-400 \text{ А}$  [21]. Температуру рассчитаем по приведенной на рисунках в [6, 21] зависимости  $T(r)$

$$T = T^0 / [1 + (r/r_T)^2],$$

где изменение температуры на оси  $T^0 = 3.3-3.6 \text{ эВ}$  [21] и параметра  $r_T = 1.26-1.05 \text{ мм}$  тоже соответствуют  $I = 200-400 \text{ А}$ . Тогда для этих токов получаются следующие напряженности поля:

$$E = 70-60 \text{ В/см при } r = 0.5 \text{ мм,}$$

$$E = 30-25 \text{ В/см при } r = 0.25 \text{ мм}$$

( $E = 0$  при  $r = 0$ ). Небольшое уменьшение  $E$  с ростом тока дуги происходит из-за уменьшения крутизны радиального спада  $n_e$ . Зависимость  $E(r)$

сильнее линейной, поскольку зависимость  $T(r)$  слабее, чем  $n_e(r)$  [21]. При больших  $r > 0.5 \text{ мм}$  спад  $n_e$  становится более плавным [21] и рост  $E$ , по-видимому, прекращается.

Наконец, рассмотрим термодиффузию в соответствии с подтвержденной применимостью бинарной модели. Используем выведенную в Приложении формулу термодиффузионного отношения, которую исследуемой в [21] дуговой плазме гелия, отвечающей диапазону  $n/n_e = 0.5-3$ , с точностью до 2% можно упростить:

$$K_6 \approx -0.72 x_2 x_3 / (1.8 + x_2) \approx -(0.026-0.044).$$

Приведенные величины соответствуют  $n/n_e \approx 0.5-2$  при  $r = 0-0.5 \text{ мм}$  ( $I = 400 \text{ А}$ ). При  $I = 200 \text{ А}$  для этих радиусов  $n/n_e \approx 1-3$  и  $K_6 \approx -(0.038-0.043)$ . Как видно из рис. 2, данные диапазоны находятся в области больших значений  $K_6$ , включая максимум (и справа от него).

Отрицательный знак термодиффузионного отношения атомов, в данном случае отрицательного градиента температуры, означает ускорение диффузии. Найдем величину этого ускорения. Сравним  $d_2 = 2\nabla x_2$  и  $K_6 \nabla \ln T$ :

$$\delta = -\frac{K_6 \nabla \ln T}{2\nabla x_2} = -K_6 (r_e/r_T)^2 T/2T^0 x_2^0 \approx 2-3\%.$$

Здесь  $x_2^0 \approx 0.33-0.39$  — мольная доля ионов в центре дугового канала. При дифференцировании  $x_2 = n_e/N$  полагалось, как и выше,  $N = \text{const}$ . Величина  $\delta$  изменяется в указанном небольшом диапазоне для всех рассматриваемых токов и радиусов. Она незначительна по сравнению с экспериментальной погрешностью. Отметим, что в [21] вклад термодиффузии был в два-три раза переоценен вследствие ошибочного введения средней массы электрон-ионного газа.

Итак, вклад термодиффузии в общий диффузионный поток слабо зависит от тока дуги и радиуса и пренебрежимо мал. Поскольку эта оценка сделана в области максимальных значений термодиффузионного отношения  $K_6$ , то надо полагать, что термодиффузия едва ли может играть заметную роль в рассматриваемых средах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование диффузии и термодиффузии в тринарной смеси ионизованного простого газа доказывает применимость модели бинарной смеси не только для рассматриваемого сильно ионизованного гелия [21], но и для любой другой плазмы простого газа практически при всех степенях ионизации. Это означает, что с точки зрения газокINETической теории амбиполярная диффузия является диффузией ионов с удвоенной за счет электронов концентрацией. Такой

## ПРИЛОЖЕНИЕ

ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ  
ОТНОШЕНИЕ В ТРИНАРНОЙ СМЕСИ.  
ИОНИЗОВАННЫЙ ПРОСТОЙ ГАЗ.  
ПЛАЗМА He

вывод имеет три основания: малая масса электрона, квазинейтральность и одинаковые диффузионные скорости ионов и электронов. Ионизационное равновесие при этом может не соблюдаться. Правда, при слабой ионизации плазмы с преобладанием атомной теплопроводности над электронной, плазма находится в неизотермическом состоянии, поскольку температуры электронов и тяжелых частиц могут существенно различаться. Модель диффузии двухтемпературной многокомпонентной плазмы представлена в работах [22, 23].

Кроме того, полученные здесь исходные выражения для тринарной смеси, вплоть до формулы (16), пригодны для ионизованных смесей двух газов. Главное, чтобы атомы одной из двух компонент были трудноионизуемы, как это имеет место, например, в тех же гелиевых смесях. Тогда легкоионизируемая компонента разделяется на две части: атомы и ионы с электронами. В совокупности с трудноионизируемой нейтральной компонентой получается смесь трех газов. Только электроны уже не являются отдельным компонентом. При этом в соответствии с полученными результатами диффузионная сила электронов также ничтожно мала, а ионов — удваивается. Это и позволило выше представить смесь трех газов — атомов, ионов и электронов — как бинарную смесь. Аналогично, смесь четырех газов — атомов двух видов, ионов одного вида и электронов — сводится к смеси трех газов с объединенной электрон-ионной компонентой. Для такой смеси диффузионные потоки и коэффициенты аналитически рассчитываются по формулам (2)–(16), а термодиффузионные отношения — по первым семи формулам, приведенным в Приложении.

Если ионов будет два или более видов, то удваиваться будет суммарная диффузионная сила ионов, поскольку ионный состав непостоянен. Это усложнит задачу по сравнению со случаем нейтральной смеси. Такая задача для равновесной многокомпонентной плазмы рассматривалась в целом ряде работ [17–23]. Она требует больших вычислительных затрат.

Модель тринарной смеси наиболее применима к следующим составам плазмы:

– трудно ионизируемая компонента: Н, инертные газы, галогены и некоторые другие элементы с высоким первым порогом возбуждения;

– легко ионизируемая компонента: практически все остальные атомы Периодической таблицы элементов Менделеева, имеющие невысокие пороги ионизации и возбуждения и плотную упаковку энергетических уровней [24].

Условием применимости является отсутствие химических реакций между легко и трудно ионизируемыми газами, которое при значительной ионизации и высокой температуре выполняется для всех смесей.

Термодиффузия относится к явлениям переноса второго порядка [8–10], что очень усложняет расчет ее коэффициента. Термодиффузионное отношение связывает его с коэффициентом диффузии первого порядка и в общем случае для определения  $K_i$  требуются оба эти коэффициента. Однако в первом приближении оно может быть получено непосредственно [8]. Для этого понадобится ввести два вида аналогичных (10) коэффициентов (линейных комбинаций интегральных скобок), только второго порядка, которые возьмем из обстоятельной монографии [8], оставаясь, по-прежнему, в рамках модели твердых сфер. В конце рассмотрим ее применимость.

Начнем с коэффициентов, связывающих первый и второй порядки (порядок  $n$  указывают верхние индексы, равные  $n-1$ ):

$$\Lambda_{ij}^{01} = \frac{m_i}{m_j} \Lambda_{ji}^{01} = C x_i x_j \sigma_{ij} \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} \left( \frac{m_i}{m_i + m_j} \right)^{1.5}, \quad (30)$$

$$\Lambda_{ii}^{01} = -\sum_j \Lambda_{ji}^{01}, \quad i \neq j.$$

Здесь  $C = 32/75 v_1 \sqrt{\pi}$  — константа [8], зависящая лишь от  $T$ ;  $v_1$  — скорость частицы с энергией  $\epsilon = T$  и массой  $m_1 = m_e$ , в данном случае электрона. Отношение масс в правой части дает единицу при  $j = 1$  и  $\sqrt{\frac{m}{8m_e}}$  при  $i, j \neq 1$ . Заметим, что  $\Lambda_{23}^{01} = \Lambda_{32}^{01}$  из-за равенства масс ионов и атомов  $m_2 = m_3 = m$ .

Во втором порядке коэффициенты усложняются:

$$\Lambda_{ij}^{11} = \Lambda_{ji}^{11} = -13.5 \frac{m_j}{m_i + m_j} \Lambda_{ij}^{01}, \quad i \neq j,$$

$$\Lambda_{ii}^{11} = 2C x_i^2 \sigma_i \sqrt{\frac{m_j}{m_e}} - \sum_j \Lambda_{ij}^{11} \left( 30 \frac{m_i}{m_j} + 13 \frac{m_j}{m_i} + 16 \right) / 27. \quad (31)$$

Здесь  $\sigma_i$  — сечение столкновений в собственном газе (см. таблицу).

Перейдем к уравнениям для термодиффузионных отношений

$$K_i = \frac{5}{2} \sum_{hj} \Lambda_{ih}^{01} X_{hj} x_j, \quad i, j, h = 1, 2, 3, \quad (32)$$

где  $X_{hj}$  — обратные  $\Lambda_{ih}^{11}$  коэффициенты, определяемые уравнениями



Транспортные сечения упругих столкновений в плазме He,  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>

He–e	He–He <sup>+</sup>	He–He	e–He <sup>+</sup>	e–e	He <sup>+</sup> –He <sup>+</sup>
$\sigma_{13}$	$\sigma_{23}$	$\sigma_3$	$\sigma_{12}$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
0.6	3	1.3	~30	~30	~30
[13]	[13, 16, 21]	[13]	Кулоновские сечения при $T \approx 3$ эВ		

$$\sum_h \Lambda_{hi}^{11} X_{jh} = \delta_{ij}. \quad (33)$$

Решая три системы линейных уравнений (33) с тремя неизвестными в каждой, получаем

$$X_{11} = [(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}] / B, \quad (34)$$

$$X_{22} = [(\Lambda_{13}^{11})^2 - \Lambda_{11}^{11} \Lambda_{33}^{11}] / B,$$

$$X_{33} = [(\Lambda_{12}^{11})^2 - \Lambda_{11}^{11} \Lambda_{22}^{11}] / B, \quad (35)$$

$$X_{23} = X_{32} = (\Lambda_{11}^{11} \Lambda_{23}^{11} - \Lambda_{12}^{11} \Lambda_{13}^{11}) / B,$$

$$X_{12} = X_{21} = (\Lambda_{12}^{11} \Lambda_{33}^{11} - \Lambda_{13}^{11} \Lambda_{23}^{11}) / B, \quad (36)$$

$$X_{13} = X_{31} = (\Lambda_{13}^{11} \Lambda_{22}^{11} - \Lambda_{12}^{11} \Lambda_{23}^{11}) / B,$$

где

$$B = [(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}] \Lambda_{11}^{11} + \Lambda_{22}^{11} (\Lambda_{13}^{11})^2 + \Lambda_{33}^{11} (\Lambda_{12}^{11})^2 - 2 \Lambda_{12}^{11} \Lambda_{13}^{11} \Lambda_{23}^{11}.$$

Теперь, зная сечения, можно рассчитать термодиффузионные отношения (32) для любых трех газов. В случае ионизованной смеси простого газа задача предельно упрощается. Рассмотрим, как и прежде, отношения коэффициентов, которые достигают очень больших величин:

$$\frac{\Lambda_{23}^{11}}{\Lambda_{13}^{11}} = \frac{\sigma_{23}}{2\sigma_{13}} \left( \frac{m}{2m_e} \right)^{1.5} \approx 5 \times 10^5, \quad (37)$$

$$\frac{\Lambda_{23}^{11}}{\Lambda_{12}^{11}} = \frac{\sigma_{23} x_3}{2\sigma_{12} x_1} \left( \frac{m}{2m_e} \right)^{1.5} \sim 10^4 n/n_e^1.$$

Из этого следует, что учитывать нужно только коэффициенты  $\Lambda_{23}^{11}$ , а также  $\Lambda_{22}^{11}$ ,  $\Lambda_{33}^{11}$  и  $\Lambda_{11}^{11}$ , поскольку в них входят  $\Lambda_{23}^{11}$  и сомножитель  $m/m_e$  при  $\Lambda_{12}^{11}$  и  $\Lambda_{13}^{11}$  (см. (31)). Тогда обратными коэффициентами (36) и тремя слагаемыми в числителях (34), (35) можно с большой точностью пренебречь, а величину  $B$  радикально упростить:

$$B = [(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}] \Lambda_{11}^{11}.$$

При этом первый коэффициент из (34) принимает вид

$$X_{11} = 1/\Lambda_{11}^{11}.$$

<sup>1</sup> Это отношение велико при выполнении исходного условия (18).

Остальные существенные коэффициенты тоже сильно упрощаются

$$X_{22} = -\Lambda_{33}^{11} / [(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}],$$

$$X_{33} = -\Lambda_{22}^{11} / [(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}],$$

$$X_{23} = -\Lambda_{23}^{11} / [(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}].$$

Еще одно упрощение дают отношения между  $\Lambda_{i1}^{01}$  и  $\Lambda_{li}^{01}$ , которые в соответствии с (30) тоже очень велики ( $m/m_e$ ). Оно касается только электронов  $K_1 = K_e$ , поскольку только при  $i = 1$  сумма (32) содержит малые параметры  $\Lambda_{li}^{01}$ . Исключая их, получаем только одно существенное слагаемое

$$\frac{2}{5} K_1 = x_1 \Lambda_{11}^{01} X_{11} = x_1 \Lambda_{11}^{01} / \Lambda_{11}^{11}. \quad (38)$$

Суммы (33) для ионов и атомов  $K_2$  и  $K_3$  содержат пять существенных слагаемых

$$\frac{2}{5} K_2 = x_1 \frac{\Lambda_{21}^{01}}{\Lambda_{11}^{11}} + \Lambda_{23}^{01} \frac{x_2 (\Lambda_{23}^{11} + \Lambda_{33}^{11}) - x_3 (\Lambda_{23}^{11} + \Lambda_{22}^{11})}{(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}}, \quad (39)$$

$$\frac{2}{5} K_3 = x_1 \frac{\Lambda_{31}^{01}}{\Lambda_{11}^{11}} - \Lambda_{23}^{01} \frac{x_2 (\Lambda_{23}^{11} + \Lambda_{33}^{11}) - x_3 (\Lambda_{23}^{11} + \Lambda_{22}^{11})}{(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11} \Lambda_{33}^{11}}. \quad (40)$$

Поскольку  $\Lambda_{11}^{01} = -\Lambda_{21}^{01} - \Lambda_{31}^{01}$  (см. (30)), то условие (3) для (38)–(40) выполняется.

Отличие данных термодиффузионных отношений от случая бинарной смеси состоит в появлении электронных составляющих у ионов и атомов – это первые члены правых частей (39), (40)

$$K_{ei} = -\chi_2 K_1 = 2.5 x_1 \frac{\Lambda_{21}^{01}}{\Lambda_{11}^{11}} = \frac{\sigma_{12} x_1}{(\sigma_{12} + \sigma_1/2.3)x_1 + \sigma_{13} x_3} x_1/2.6, \quad (41)$$

$$K_{ea} = (\chi_2 - 1) K_1 = 2.5 x_1 \frac{\Lambda_{31}^{01}}{\Lambda_{11}^{11}} = \frac{\sigma_{13} x_3}{(\sigma_{12} + \sigma_1/2.3)x_1 + \sigma_{13} x_3} x_1/2.6,$$

где  $\chi_2$  определяется соотношением (19). Их величины представляют несомненный интерес. В рассматриваемой сильноионизованной плазме ( $\alpha \gg \alpha_0$ ) электронная составляющая у атомов гораздо меньше, чем у ионов. Это видно из их отношения  $\frac{\Lambda_{21}^{01}}{\Lambda_{31}^{01}}$ , тоже определяемого выражением (23). Поэтому в (38) ею можно пренебречь (далее будет показано, что ею можно пренебречь и в (40)). Это означает, что при больших степенях ионизации электронная составляющая ионов  $K_{ei} \gg K_{ea}$  практически совпадает с  $K_1 = K_e = -K_{ei} - K_{ea}$ . Сопоставим ее со вторым слагаемым правых частей (39), (40), остающимся неизменным и при переходе к бинарным смесям. Это основная, назовем ее бинарная  $K_6$ , составляющая  $K_2$  и  $K_3$

$$K_2 = K_{ei} - K_6, \quad K_3 = K_{ea} + K_6,$$

которую тоже упростим, воспользовавшись большим значением  $\Lambda_{22}^{11}$  при больших степенях ионизации. В рассматриваемой плазме с  $n/n_e = x_3/x_1 \approx 0.5-2$  он в 11–3 раза превышает  $\Lambda_{33}^{11}$  и в 27–8 раз –  $\Lambda_{23}^{11}$ . В этих пределах с точностью до ~5% получаем

$$\begin{aligned} \frac{2}{5} K_6 &= -\Lambda_{23}^{01} \frac{x_2(\Lambda_{23}^{11} + \Lambda_{33}^{11}) - x_3(\Lambda_{23}^{11} + \Lambda_{22}^{11})}{(\Lambda_{23}^{11})^2 - \Lambda_{22}^{11}\Lambda_{33}^{11}} \approx \\ &\approx -\frac{x_3\Lambda_{23}^{01}}{1.2\Lambda_{33}^{11}}. \end{aligned} \quad (42)$$

Тогда отношение первого слагаемого ко второму в правой части (39) равно

$$\begin{aligned} \gamma &= -K_{ei}/K_6 \approx \frac{1.2x_1\Lambda_{21}^{01}\Lambda_{33}^{11}}{x_3\Lambda_{11}^{11}\Lambda_{23}^{01}} \approx \\ &\approx 1.9(0.23 + x_1/x_3) \approx 4-1.4 \quad \text{при } n/n_e \approx 0.5-2, \end{aligned}$$

т.е. электронная составляющая примерно утраивает скорость термодиффузии ионов. При этом, в соответствии с (23), первое слагаемое в (40) несущественно:  $-K_6 \sim K_{ei} \gg K_{ea}$  и  $K_3 \approx K_6$ . Кроме того, в соответствии с (37), в уравнениях (31) для  $\Lambda_{33}^{11}$  и  $\Lambda_{22}^{11}$  можно пренебречь членами с  $\Lambda_{13}^{11}$  и  $\Lambda_{12}^{11}$ . Это означает уже полную аналогию с бинарной смесью. Термодиффузионное отношение для нее, тождественное выражению (42), приведено в [8]

$$K_6 = (S_3x_3 - S_2x_2)/(Q_3x_3/x_2 + Q_2x_2/x_3 + Q_{23}),$$

где для ионизованного простого газа

$$S_3 = \sigma_3/\sigma_{23} - 1 \approx -0.57, \quad S_2 = \sigma_2/\sigma_{23} - 1 \approx 9,$$

$$Q_3 = 5.9\sigma_3/\sigma_{23} \approx 2.6, \quad Q_2 = 5.9\sigma_2/\sigma_{23} \approx 59,$$

$$Q_{23} = 3.2\sigma_3\sigma_2/\sigma_{23}^2 + 8.6 \approx 22.5,$$

а индексы 2 и 3 соответствуют индексам 2 и 1 в [8]. В численном выражении для He получаем

$$K_6 \approx -(x_2 + 0.063x_3)/6.6(x_2/x_3 + 0.043x_3/x_2 + 0.38). \quad (43)$$

Малые численные коэффициенты имеют здесь атомные составляющие. Пренебречь ими можно при больших степенях ионизации  $\alpha > 0.75$ . Тогда зависимость от кулоновских сечений в (43) практически исчезает, как и в термодиффузионном отношении для электронов (38), взаимно сокращаясь в числителе и знаменателе. В слабоионизованной плазме при  $\alpha < \alpha_0 = 0.02$  кулоновскими столкновениями вообще можно пренебречь. Их сечения требуют учета только в диапазоне степеней ионизации  $\alpha \approx 0.02-0.75$  ( $x_2 \approx 0.02-0.43$ ), оказывая наибольшее влияние на термодиффузионное отношение (43) при  $n/n_e = S_3Q_2/S_2Q_3 \approx 1.5$  ( $x_2 \approx 0.29$ ,  $\alpha \approx 0.41$ ). При этом двукратное изменение  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_{12}$  приводит к погрешности (43) всего в ~10%. Следовательно, и для описания термодиффузии в ионизованных простых газах применима модель твердых сфер.

Итак, отличием от бинарной модели является наличие электронной составляющей термодиффузии, сопоставимой по величине с бинарной составляющей. Она ускоряет диффузию ионов и замедляет – электронов, но несущественна для всего электрон-ионного газа, входящего в бинарную смесь с атомами, так что в уравнениях (20) и (27) электронные составляющие ионов  $K_{ei}$  и атомов  $K_{ea}$  не учитываются.

На рис. 2 приведены зависимости всех рассмотренных здесь термодиффузионных отношений гелиевой плазмы от мольной доли электронов (ионов)  $x_1 = x_2$ , к которым сводятся выражения (38)–(43) подстановкой  $x_3 = 1-2x_1$ . Рассмотрим основные черты этих зависимостей.

Основная бинарная составляющая термодиффузии атомов и ионов велика при высоких степенях ионизации и имеет максимум при  $\alpha \approx 0.31$  (на рис. 2 это соответствует  $x_1 \approx 0.24$ ). В пределе сильной ионизации  $\alpha > 0.7$ ,  $x_1 \gg x_3$  (но не более  $10^3x_3$ , см. (18)) выражения для термодиффузионных отношений упрощаются:

$$K_6 \approx S_2x_3/Q_2 \approx -x_3/6.6 \rightarrow 0,$$

$$K_e \approx \frac{\Lambda_{21}^{01} 3.6x_1m_e}{\Lambda_{12}^{11} m} \approx -x_1/3.7 \rightarrow -1/7.5.$$

Как видно из рис. 2, бинарная составляющая становится незначительной и в уравнениях (20), (27) термодиффузией с высокой точностью можно пренебречь. Электронная составляющая достигает максимума при полной ионизации. Численные значения, как и выше, приведены для He.

В слабоионизованной плазме ( $\alpha < \alpha_0 \sim 0.02$ ) все термодиффузионные отношения, как видно из рис. 2, становятся очень малы. Ионы и атомы в

определенном смысле меняются местами, так как электронная составляющая существенна только у атомов в (40) (первый член правой части), но в отличие от (39) со знаком, обратным  $K_6$ . Это происходит при больших  $x_3 \sim 1$  и малых  $x_1 < 0.02$ , когда уже  $K_2 \approx -K_6$ , а в числителе и знаменателе (43) преобладают слагаемые с малыми численными коэффициентами. При этом в He

$$K_6 \approx S_3 x_2 / Q_3 \approx -x_1 / 4.5, \quad K_e \approx -x_1 / 2.6,$$

так что  $K_3 = K_6 - K_e > 0$  становится малой положительной величиной. Таким образом, при снижении степени ионизации термодиффузия и атомов, и заряженных частиц практически прекращается из-за малости мольных долей.

Данное исследование было поддержано Министерством науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-01129-23-00) и грантом РФФИ 21-79-10281 в части использованных экспериментальных данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Botticher W., Roder O., Wobig K.H.* Messung der Übergangswahrschein. Halbwertsbreiten und Verschiebungen von HeI-Linien // *Zs. 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 // *Zs. 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. *Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Низовский В.Л.* Стабилизированные электрические дуги и их применение в теплофизическом эксперименте. М.: Наука, 2008. 264 с.
5. *Коршунов О.В., Чиннов В.Ф., Кавыркин Д.И.* Сильноионизованная дуговая плазма He. Неравновесность, неидеальность и кинетика // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 164.
6. *Коршунов О.В., Чиннов В.Ф., Кавыркин Д.И.* Сильноионизованная дуговая плазма He. Определение температуры в условиях неравновесности и влияния плазменных микрополей // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 3. С. 338.
7. *Исакаев Э.Х., Чиннов В.Ф., Саргсян М.А., Кавыркин Д.И.* Неравновесность сильноионизованной гелиевой плазмы атмосферного давления // *ТВТ.* 2013. Т. 51. № 2. С. 163.
8. *Ферцигер Дж., Капер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах / Пер. с англ. Под ред. Зубарева Д.Н. М.: Мир, 1976. 554 с.
9. *Силин В.П.* Введение в кинетическую теорию газов. М.: Изд-во Физ. ин-та им. Лебедева РАН, 1998. 338 с.
10. *Попов П.В.* Диффузия. М.: МФТИ, 2016. 94 с.
11. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
12. *Мак-Даниэль И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах / Пер. с англ. Под ред. Смирнова Б.М. М.: Мир, 1976. 422 с.
13. *Смирнов Б.М.* Свойства газоразрядной плазмы. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 363 с.
14. *Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М.* Явления переноса в слабоионизированной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 336 с.
15. *Рожанский В.А., Цендин Л.Д.* Столкновительный перенос в частично ионизованной плазме. М.: Энергоатомиздат, 1988. 248 с.
16. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
17. *Devoto R.S.* Transport Properties of Ionized Monoatomic Gases // *Phys. Fluids.* 1966. V. 9. № 7. P. 1230.
18. *Murphy A.B.* Diffusion in Equilibrium Mixtures of Ionized Gases // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. № 5. P. 3594.
19. *Murphy A.B.* A Comparison of Treatments of Diffusion in Thermal Plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. V. 29. P. 1922.
20. *Murphy A.B.* Demixing in Free-burning Arcs // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 55. № 6. P. 7473.
21. *Коршунов О.В., Чиннов В.Ф., Кавыркин Д.И.* Диффузия и плотность атомов в сильноионизованной неоднородной плазме He // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 6. С. 803.
22. *Rat V., Aubreton J., Elchinger M.F., Fauchais P., Murphy A.B.* Diffusion in Two-temperature Thermal Plasmas // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 66. 056407.
23. *Rat V., Murphy A.B., Aubreton J., Elchinger M.F., Fauchais P.* Treatment of Non-equilibrium Phenomena in Thermal Plasma Flows // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. 183001.
24. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.

УДК 933.93

## ПРОБЛЕМА УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2023 г. А. С. Шумихин\*

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**\*E-mail: shum\_ac@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Предложена простая физическая модель атомарной плазмы, позволяющая рассчитать уравнение состояния тугоплавких металлов в околокритической области и получить параметры критической точки перехода пар–жидкость, включая бинадаль. Особенностью модели является учет межатомного взаимодействия с помощью когезии – коллективной энергии сцепления атомов в металле. Получены оценки параметров критической точки для многих тугоплавких металлов, в том числе проводимости в критической точке.

DOI: 10.31857/S0040364423050174

### ВВЕДЕНИЕ

Знание параметров перехода пар–жидкость, в частности критической точки этого перехода, важно как для фундаментальной науки, так и для практического применения материалов. Закономерности перехода пар–жидкость в нейтральных газах (инертных, молекулярных и т.д.) достаточно хорошо изучены теоретически и экспериментально [1]. Совершенно иная ситуация для паров металлов. Экспериментально получены бинадаль и параметры критической точки (плотность, температура, давление, а также электропроводность) только для щелочных металлов [2, 3] и ртути [4, 5]. Большинство теоретических моделей оттачивают именно на этих элементах. Все они дают более-менее близкие к экспериментальным значения критических температуры и плотности. Для большинства других металлов критическая область оказывается недостижимой (в статических экспериментах) из-за высокой критической температуры ( $\geq 10000$  К). Теоретические модели, дающие хороший результат, например, для цезия, приводят к большому разбросу оценок критических параметров (плотность, температура и давление) для переходных металлов. Уран, например, уже давно используется в атомной энергетике, но параметры его критической точки до сих пор неизвестны. По различным оценкам температура критической точки урана  $5000 < T_{cr} < 13000$  К, по плотности разброс оценок невелик. Экспериментально определить критическую точку урана не представляется возможным из-за его радиоактивности. Другие тяжелые металлы, в основном тугоплавкие (Co, V, Mo, Nb, W, Ta, U), также исполь-

зуются в промышленности длительное время. Например, для вольфрама диапазон температуры критической точки варьируется, по различным оценкам, в пределах 12000–23000 К. Для других металлов (Co, V, Mo, Ta, U) ситуация аналогичная, несмотря на большое количество теоретических оценок. Различные теоретические оценки дают довольно высокий разброс данных, особенно для оценки температуры и давления (в разы) в критической точке.

С одной стороны, теоретические методы можно разбить на следующие группы: уравнения состояния (УРС) [6–8], методы экстраполяции экспериментальных данных [9, 10] и методы подобия и правила, основанные на связи критических параметров с экспериментально известными величинами, такими как температура кипения, теплота испарения, коэффициент поверхностного натяжения и т.д., работающими для групп металлов [11–16]. Околокритическая область металлов (сверхкритический флюид – СКФ) довольно сложна для теоретических моделей: здесь не работают ни вириальные разложения, ни модели физики твердого тела. Поэтому, несмотря на большое количество моделей расчета параметров критической точки перехода пар–жидкость, единого подхода (уравнения состояния) не существует. Например, широкодиапазонное УРС [7] имеет десятки подгоночных параметров, для расчета которых нужны конкретные экспериментальные данные (например, температура, плотность, энтальпия) конкретного вещества. Но выше температуры плавления для тугоплавких металлов эти экспериментальные данные сильно отличаются друг от друга. Та же ситуация характерна и для методов,

развитых в работах [10, 11, 13]. Методы подобия развиты и хорошо себя зарекомендовали для расчета параметров критической точки инертных и молекулярных газов. Но они не позволяют рассчитать УРС, тем более, проводимость в околоскритической области. Статические методы измерения неприменимы для металлов с высокой температурой критической точки. Поэтому получили распространение динамические методы измерения свойств металлов, такие как импульсный взрыв проволок и фольг и ударно-волновое сжатие пористых металлов. С помощью импульсных методов нагрева измерены термические (плотность, температура, давление) и калорические (энтальпия) характеристики для кобальта [17], молибдена [18–20], тантала [21–23], ниобия [24], урана [25, 26] до температур 5000–7000 К. Подробное описание экспериментальных работ для этих и других металлов представлены, например, в обзорных работах [27, 28]. В ряде работ [17, 18, 20, 23, 24] получены экспериментальные оценки параметров критических точек некоторых металлов методом импульсного нагрева проволок в среде под давлением. Определены параметры критической точки, например, для Mo, Ta, Nb [18, 20, 24]. Для некоторых тугоплавких металлов (например, Co) с высокой температурой и давлением в критической точке удалось оценить только температуру и давление [17]. В последнее время проведено несколько динамических экспериментов по ударному сжатию пористых элементов и последующему их адиабатическому расширению. В работе [29] измерены температура и давление в критической точке для молибдена. К сожалению, плотность в критической точке определить этим способом пока не представляется возможным, так же как и построить всю кривую сосуществования фаз перехода пар–жидкость.

В работе [30] проведен анализ всех имеющихся расчетов и оценок параметров критической точки урана и поставлен вопрос о согласовании термического и калорического уравнений состояния. Все модели предлагается разбить на три группы: термические УРС (см., например, [27, 31]), калорические УРС [6, 12] и “плазменная модель” Ликальтера [32, 33] и его последователей [34, 35]. Термические УРС основаны на расчете или экстраполяции термических величин (давления  $P$ , плотности  $\rho$ , температуры  $T$ ), известных в окрестности точки плавления, в критическую область. Калорические УРС основаны на расчете или экстраполяции калорических констант (теплота испарения  $H_{\text{evap}}$ , внутренняя энергия  $E_{\text{int}}$ ), известных (экспериментально полученных) в окрестности точки плавления, в критическую область. Для цезия и рубидия “термические” и “калорические” модели дают очень близкие значения критических температуры и плотности. Именно для “плохих” металлов [30] (уран, вольфрам, рений, платина, тантал, молибден, кобальт, ванадий, ни-

обий) проблема значительного расхождения результатов “термических” и “калорических” моделей стоит наиболее остро. Все эти металлы (“проблемные” или “плохие” [30]) имеют довольно высокую температуру плавления  $T_{\text{melt}} \geq 2000$  К (за исключением урана, у него самая низкая из всех  $T_{\text{melt}} = 1500$  К), большую удельную массу, сложную внешнюю электронную оболочку.

В последнее время достаточно активно УРС и транспортные свойства металлов преимущественно в твердом, но и в расширенном состояниях исследуются численными методами, например квантовым методом молекулярной динамики (QMD) на базе пакета VASP [36–42]. Численные методы в основном используются и хорошо применимы для изучения свойств металлов при нормальной плотности вплоть до точки плавления. Однако современные модификации QMD-метода позволили рассчитать УРС в околоскритической области тугоплавких металлов, включая критические точки таких металлов, как тантал [41], молибден [42], вольфрам [40]. Вместе с тем интерпретация результатов численных расчетов QMD, как правило, довольно затруднительна, что усложняет построение физической картины перехода пар–жидкость.

Серия работ [43–45] посвящена расчету критической точки перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) и его бинодали, а [46–48] – проводимости в критической точке. В предложенной модели были введены (эвристически) два элемента, имеющие твердотельное происхождение: электронное желе (зачаток зоны проводимости), возникающее за счет перекрытия хвостов волновых функций связанных электронов, а также когезионное, коллективное взаимодействие атомов, в формировании которого кинетическая энергия электронов желе играет существенную роль [43]. В работе [47] показано, что металл в критической точке находится в состоянии “газообразного металла”. Для расчета плотности электронов желе предложена оригинальная методика, основанная на подсчете электронной плотности связанных электронов, лежащих вне атомарной ячейки Вигнера–Зейтца (ВЗ). С помощью простой атомарной физической модели, учитывающей наличие электронного желе и когезионной энергии связи между атомами, были рассчитаны параметры критических точек [44, 45], а также проводимость [46, 48] паров щелочных и некоторых других металлов в критической точке и ее окрестности. В настоящей работе на основе предложенной физической модели построено простое уравнение состояния атомарной плазмы, позволяющее рассчитать параметры критических точек (плотность, температура, давление) “плохих” металлов и бинодал. Также с помощью предложенной модели выполнена оценка проводимости паров металлов в окрестности критической точки.

Проведено сравнение с оценками критических точек тугоплавких металлов, выполненных другими авторами.

### ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Точный расчет когезии возможен только для металлов с одним валентным  $s$ -электроном. Для металлов с многоэлектронной внешней оболочкой расчет энергии связи является довольно трудоемкой задачей. Здесь используется предложенное в [49, 50] универсальное соотношение для энергии связи  $E_{\text{UBER}}(\Delta E, a^*)$  (UBER – Universal Bind Energy Relation), которое обобщает в аналитическом виде данные многочисленных численных расчетов и достаточно хорошо описывает различные виды энергии связи в металлах в зависимости от плотности атомов  $n_a = N_a/V$  и ряда физических величин, характерных только для рассматриваемого вещества. Безразмерный параметр разрежения  $a^*$  выражается через радиусы ячейки Вигнера–Зейтца для нормальной и текущей плотности металла (с радиусами  $r_{\text{WZ0}}$  и  $r_{\text{WZ}}$  соответственно,  $\frac{4}{3}\pi n_a r_{\text{WZ0}}^3 = 1$ );  $\Delta E$  – энергия испарения металла при нормальных условиях. Энергия связи зависит от текущей плотности  $y$  и трех параметров  $(\Delta E, y_0, l_0) - E_{\text{UBER}}(\Delta E, y_0, l_0, y)$ , где безразмерные скейлинговые множители:  $l_0 = l/a_0$ ,  $y_0 = r_{\text{WZ0}}/a_0$ ,  $y = r_{\text{WZ}}/a_0$ ,  $l_0$  – длина масштабирования. Необходимые при расчете параметры  $\Delta E, y_0, l_0$  для большинства металлов приведены в [49]. Для расчета когезии урана были использованы данные из работ [51, 52].

Свободная энергия Гельмгольца для  $N_a$  атомов в объеме  $V$  при температуре  $T$ , предложенная в [43, 44], имеет вид

$$F = -N_a k T \ln \left( \frac{e V g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a k T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{\text{UBER}}(\Delta E, y_0, l_0, y), \quad (1)$$

где  $\lambda_a, g_a$  – тепловая длина волны де Бройля и статистический вес основного состояния атома соответственно;  $\eta = \frac{4}{3}\pi n_a r_{\text{HS}}^3$  – параметр упаковки,  $r_{\text{HS}} = r_{\text{WZ0}} - l$  ( $y_{\text{HS}} = y_0 - l_0$ ) – радиус твердой сердцевины атома, через который выражается параметр упаковки. Он соответствует плотности, при которой когезия равна нулю.

Используя известные соотношения термодинамики, можно получить различные термодинамические функции, например давление и внутреннюю энергию.

Методика расчета плотности электронного желе подробно описана в [46, 48]. Зная волновую функцию  $i$ -го связанного электрона  $\Psi_i(r)$  изолированного атома, которые рассчитаны в приближении Хартри–Фока для многих атомов и представлены в [53] в виде разложения по слэттеровским орбиталям, можно рассчитать долю электронной плотности, участвующей в образовании электронного желе в ячеечном приближении. Эта доля  $\alpha_j^i$  определяется интегрированием  $|\Psi_i(r)|^2$  вне ячейки ВЗ и вкладом постоянного фона внутри ячейки  $\Psi_i^2(y_a)$ :

$$\alpha_j^i = \int_{y_a}^{\infty} |\Psi_i(r)|^2 r^2 dr + \frac{y_a^3}{3} \Psi_i^2(y_a),$$

где  $y_a$  – радиус ячейки ВЗ для текущей атомарной плотности  $n_a$  в атомных единицах  $y_a = (3/4\pi n_a)^{1/3}/a_0$ . При расчетах  $\alpha_j^i$  использовались данные [53] только для валентных электронов, поскольку вклад других электронов ионного остова в рассматриваемых условиях мал. В работе [53] представлены волновые функции изолированного атома, полученные численно методом Хартри–Фока, вплоть до атомного номера  $Z = 54$ . В [54] можно найти данные приближенных волновых функций для более тяжелых элементов.

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ПАРАМЕТРЫ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК МЕТАЛЛОВ

С помощью свободной энергии (1) получены УРС и рассчитаны изотермы для различных веществ. Изотермы рассматриваемых металлов имеют петлю Ван-дер-Ваальса, как и в других металлах [43, 44]. Поэтому можно сразу определить графически положение критической точки: плотность, температуру и давление. В таблице представлены данные для когезии и полученные параметры критических точек для “проблемных” металлов. Также в таблице приведены оценки других авторов: с использованием метода соответственных состояний [12], модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса [6, 55] и модели мягких сфер Янга [27], полуэмпирического уравнения состояния [7], скейлинговой модели и модели виртуальных атомов Ликальтера [32, 33, 56]. Также приведены значения критических точек, полученные методом экстраполяции экспериментальных данных после импульсного нагрева проволок [10, 17, 18, 20, 23, 24, 27]. Некоторые методы скейлинга позволяют оценить только критическую температуру [11, 13]. Разброс оценок плотности и особенно температуры очень велик. В вышеупомянутых методах [10, 17, 18, 20, 23, 24, 27] используются экспериментальные данные на кривой плавления от точки плавления до точки кипения. При при-

Параметры критической точки “плохих” металлов

Металл	$\rho_{cr}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{cr}$ , К	$P_{cr}$ , бар	Ссылка
V	1.86	12500	10780	[12]
	1.56	11325	10314	[6]
	1.63	6396	9200	[27]
	1.55	8550	6480	[10]
		8834		[13]
	1.4	11600	16200	Данная работа
Co	2.2	10460	9230	[12]
		10384 ± 700	11060 ± 600	[17]
		7595		[13]
	2.2	8950	18200	Данная работа
Nb	2.59	19040	12520	[12]
	2.02	9989	9630	[27]
	1.72	14230		[24]
		12335/11499		[13]
	2.0	16200	17600	Данная работа
Mo	2.62	14588	11844	[6]
	3.18	16140	12630	[12]
	2.307	8002	9700	[27]
		12500 ± 1000	10000 ± 1000	[29]
		12242		[13]
		17000		[11]
	2.63	11150	5460	[18]
		19720	25150	[56]
	2.3	10730	4600	[42]
	2.47	10780	6920	[10]
1.37	11470	1790	[55]	
2.8	12870	22400	Данная работа	
Hf	3.88	18270	9380	[12]
	3	10500	9000	[33]
	2.7 ± 0.5	12100 ± 1200	3100	[9]
		11958/11936		[13]
	3.1	14150	11800	Данная работа
Ta	4.28	17329	12223	[6]
	4.3	12000	14000	[56]
	5.04	20570	13500	[12]
	4.26	9284	9990	[27]
	4.35	11600	5000	[41]
		22000		[11]
		14238/13284		[13]
	3.32	13400		[23]
4.2	17400	18700	Данная работа	

Окончание

Металл	$\rho_{cr}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{cr}$ , К	$P_{cr}$ , бар	Ссылка
W	4.5	12000	15000	[56]
	5.87	21010	15830	[12]
	4.95	18538	14787	[6]
	4.52	12500		[34]
	4.92	12397	7448	[14]
	4.1 ± 0.8	15 100 ± 1500	5600	[9]
	4.31	13890	8120	[10]
		23000		[11]
		14788		[13]
	2.28	14740	1802	[55]
	4.2 ± 0.9	12200 ± 200	6000 ± 900	[40]
5.2	16600	26700	Данная работа	
U	5.2	13043	8487	[6]
	5.3	11630	6110	[12]
	3.76	12434	4950	[57]
	4.15	6618	4160	[27]
		9400	6000	[33]
	2.6	9000	5000	[56]
		9000	5000	[35]
	3.7	9750	2450	[15]
	5.17	8730	2360	[10]
	2.74	9900	1376	[55]
		12500		[11]
	10721/10456		[13]	
4.86	10890	12460	Данная работа	

менении термических или калорических исходных данных получают совершенно разные параметры критических точек. В данной модели не используются никакие экспериментальные данные на кривой плавления. Для УРС необходимы теплота испарения, нормальная плотность и изотермический модуль упругости металла в твердом состоянии. Эти величины хорошо известны для большинства металлов и приведены в [49]. Для расчета критической точки урана использовались данные [51, 52].

Для статических экспериментов у большинства металлов слишком высокие температуры критической точки. В таблице приведены имеющиеся данные по критической температуре и давлению, измеренные в динамических экспериментах при адиабатическом расширении после ударного сжатия для молибдена [29]. К сожалению, измерения критической плотности с помощью этой методики пока являются трудноразрешимой задачей.

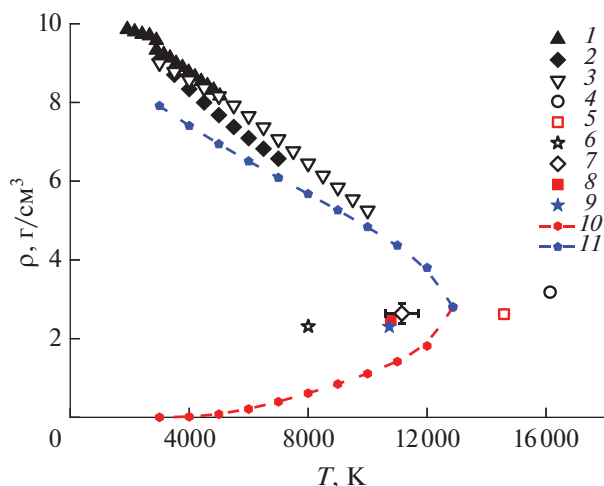
Несмотря на большое количество теоретических и полуэкспериментальных оценок критических параметров даже для “плохих” металлов,

особенно для молибдена, вольфрама и урана, единая модель расчета критической точки перехода пар–жидкость и, тем более, бинодали этого перехода отсутствуют. В ряде экспериментальных работ [20, 23, 24] для тантала, ниобия и вольфрама получены все критические параметры с использованием для экстраполяции измеренных величин модели Изинга [58]. Но восстановить кривую сосуществования фаз экспериментально не всегда представляется возможным. Имеются бинодали для тантала и молибдена, рассчитанные с помощью полуэмпирического УРС [7] с большим числом подгоночных параметров. При сильном расхождении экспериментальных данных в окрестности плавления (как, например, в случае вольфрама и урана) подбор этих параметров может быть затруднителен. Предложенная в данной работе модель позволяет рассчитать бинодали перехода пар–жидкость для любого металла при отсутствии экспериментальных данных на линии плавления. На рис. 1–4 приведены бинодали Mo, Nb, Ta, U в координатах  $T$ – $\rho$ .

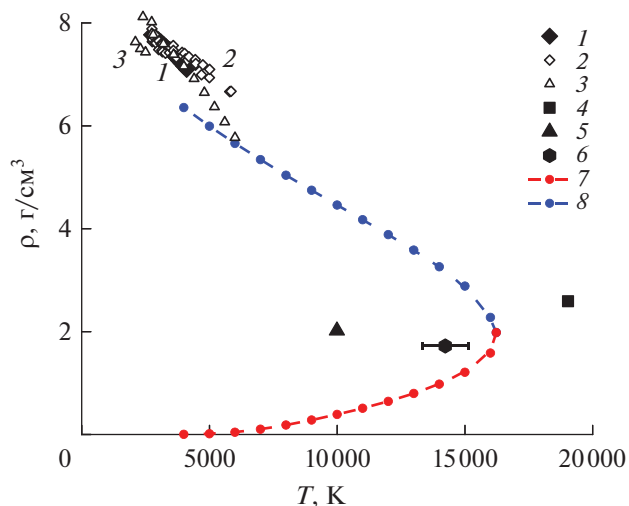


На рис. 1 для молибдена приведены экспериментальные данные [19, 20, 27] по жидкостной ветви бинодали и оценки положения критической точки из [6, 10, 12, 18, 27, 42], а также жидкостная и газовая ветви бинодали, рассчитанные в данной работе.

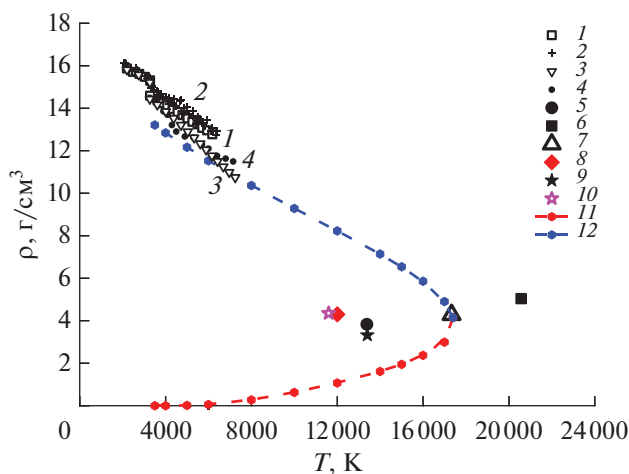
На рис. 2 аналогичные данные приведены для ниобия: результаты экспериментов [24, 27, 59] по жидкостной ветви бинодали, оценки положения критической точки [12, 24, 27] и рассчитанная автором бинодаль.



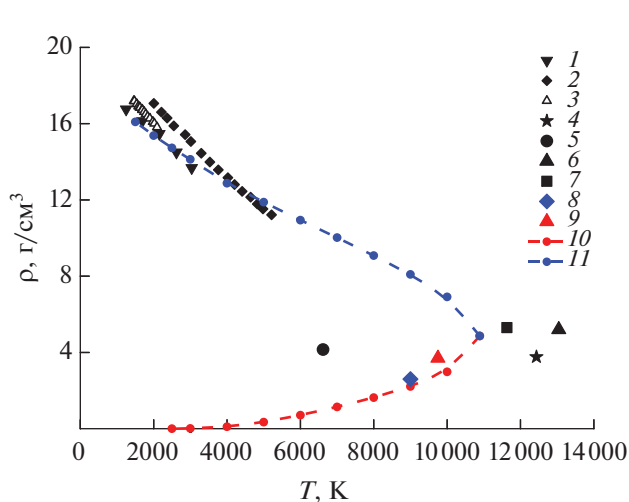
**Рис. 1.** Бинодаль молибдена: экспериментальные данные: 1 – [19], 2 – [27], 3 – [20]; оценки параметров критической точки: 4 – [12], 5 – [6], 6 – модель мягких сфер Янга [27], 7 – [18], 8 – [10], 9 – расчет методом QMD [42]; 10 и 11 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.



**Рис. 2.** Бинодаль ниобия: экспериментальные данные: 1 – [27], 2 – [24], 3 – [59]; оценки параметров критической точки: 4 – [12], 5 – модель мягких сфер Янга [27], 6 – [24]; 7 и 8 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.



**Рис. 3.** Бинодаль тантала: экспериментальные данные: 1 – [21], 2 – [23], 3 – [60], 4 – [27]; оценки параметров критической точки: 5 – полуэмпирическое УРС [7], 6 – [12], 7 – [6], 8 – скейлинговая модель Ликальтера [56], 9 – экспериментальная оценка с использованием модели Изинга [23], 10 – расчет методом QMD [41]; 11 и 12 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.



**Рис. 4.** Бинодаль урана: экспериментальные данные: 1 – [25], 2 – [27], 3 – [26]; оценки параметров критических точек: 4 – [57], 5 – модель мягких сфер Янга [27], 6 – [6], 7 – [12], 8 – уравнение состояния Ликальтера [8], 9 – метод подобия Zeno-line [15]; 10 и 11 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.

неплохо согласуются с результатами Шпильрайна [26] и Буveno [25] на жидкостной ветви бинодали и имеют близкий наклон. Экспериментальные результаты [27] отличаются наклоном как от модели, предложенной в данной работе, так и других экспериментов.

Как видно из рисунков, результаты простой физической модели удовлетворительно согласуются ( $\sim 10\text{--}15\%$ ) с известными экспериментальными данными для всех рассмотренных металлов в диапазоне температур от температуры плавления до  $T \sim 5000$  К, что является неплохим результатом для такой простой модели. Также эта модель дает разумные параметры критических точек для тугоплавких металлов.

Предложенная модель позволяет получить УРС в околокритической области. На рис. 5 и 6 представлены результаты расчетов УРС молибдена и урана. На рис. 5 также приведены результаты численного моделирования [42]. Для урана отсутствуют эксперименты и численные расчеты в сверхкритической области.

Таким образом, предложенная модель позволяет построить УРС, определить параметры критической точки и рассчитать бинодали для тугоплавких металлов. Для рассмотренных металлов (тантал, молибден, уран) модель показывает удовлетворительные результаты. Для многих тугоплавких металлов отсутствуют как экспериментальные, так и численные данные (за исключением молибдена [38, 39, 42]), поэтому использование простой физической модели актуально для предварительных качественных оценок термодинамических характеристик в области сверхкритического флюида. Для получения количественного согласия с имеющимися численными расчетами, например, для

молибдена предлагается использовать усовершенствованную модель “3+” [47, 61]. Также в дальнейшем планируется использование приближения мягких сфер для учета отталкивания.

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ “ПЛОХИХ” МЕТАЛЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

В работах [46–48] была выдвинута гипотеза о решающем вкладе электронного желе в электропроводность в окрестности критической точки. Для оценки проводимости электронов желе используется формула Регеля–Иоффе для минимальной металлической проводимости [62], в которой учтен межъядерный механизм переноса:

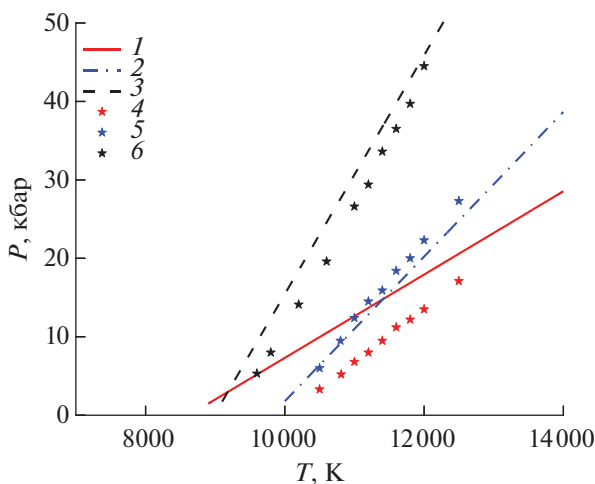
$$\sigma = n_j \frac{q_e^2}{m_e} \tau,$$

где  $q_e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона соответственно. Время  $\tau$  определяется как время пролета межъядерного расстояния, равного удвоенному радиусу ячейки Вигнера–Зейтца  $2R_a$  с фермиевской скоростью  $v_F = p_F/m_e$ :

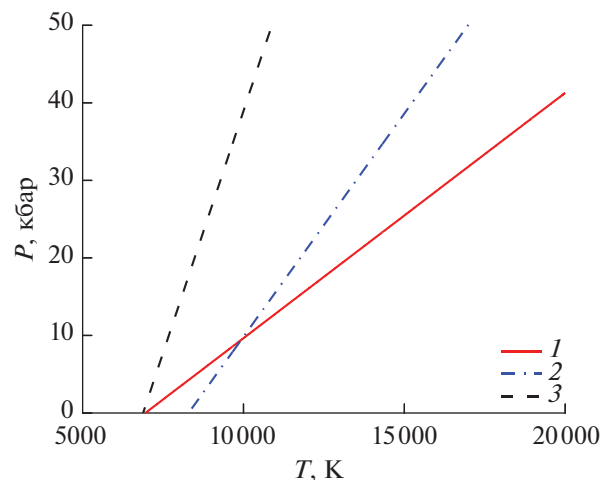
$$\frac{\tau}{m_e} = \frac{2R_a}{p_F},$$

где  $p_F = (3\pi^2 n_j)^{1/3} \hbar$  – импульс Ферми электронов желе.

На рис. 7 показана проводимость плазмы молибдена на изохорах. Кривые 1–3 соответствуют расчету проводимости электронов желе для плотностей  $\rho = 2, 3, 5$  г/см<sup>3</sup>, символы 4–6 – результатам численного моделирования [38]. Результаты расчета качественно согласуются с данными QMD-моделирования. Видно, что с ростом плот-



**Рис. 5.** Зависимости давления от температуры на изохорах для молибдена: 1–3 – данная работа, 4–6 – численное моделирование [42]; 1, 4 –  $\rho = 3$  г/см<sup>3</sup>; 2, 5 – 4; 3, 6 – 5.



**Рис. 6.** Зависимости давления от температуры на изохорах для урана: 1 –  $\rho = 5$  г/см<sup>3</sup>, 2–7, 3–10.

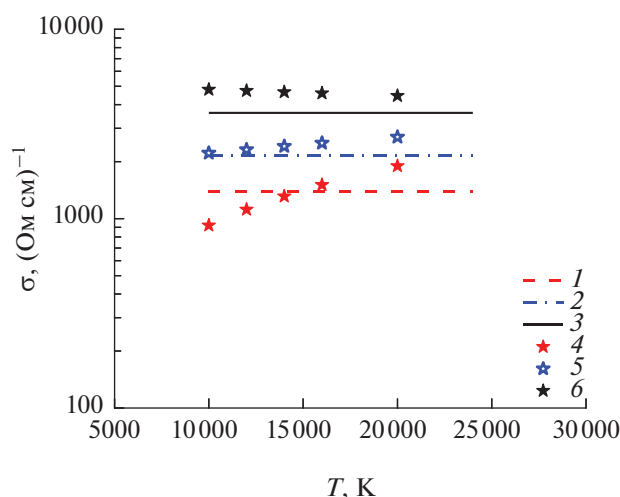


Рис. 7. Проводимость паров молибдена на изохорах: 1–3 – данная работа, 4–6 – численное моделирование [38]; 1, 4 –  $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ ; 2, 5 – 3; 3, 6 – 5.

ности практически исчезает зависимость проводимости от температуры. При плотностях ниже критической необходимо учитывать проводимость термических электронов, что сделано в рамках “3+”-модели [47, 61].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена физическая модель атомарной плазмы для расчета параметров критической точки и бинодали перехода пар–жидкость для металлов со сложной внешней электронной оболочкой. В основе модели лежит гипотеза об определяющей роли квантовой коллективной энергии связи – когезии – для описания межатомного взаимодействия как для металла в конденсированном состоянии, так и в газовой окрестности критической точки. Для расчета когезии многоэлектронных атомов металлов предлагается использовать скейлинговые соотношения, известные из литературы. Когезия является следствием возникновения электронного желе – коллективизированных связанных электронов. Электронное желе обеспечивает рост проводимости в околокритической области металлов. С помощью предложенной модели рассчитаны уравнение состояния сверхкритического флюида, параметры критической точки, включая бинодали, а также проводимость для тугоплавких (“плохих”) металлов (V, Co, Mo, Nb, Ta, W, U). Удовлетворительное согласие результатов атомарной физической модели с имеющимися расчетами методом молекулярной динамики позволяет говорить о разумности выдвинутой гипотезы. Учитывая, что для большинства тугоплавких металлов отсутствуют как эксперименты, так и численные расчеты, использование простой атомарной модели можно считать довольно актуальным.

Чтобы подтвердить правильность расчетов в рамках “термических” или “калорических” подходов, необходимо проведение новых достоверных экспериментов. Возможно, это будут эксперименты на новых установках по ударному сжатию и последующему адиабатическому расширению пористых образцов металлов. Есть вероятность, что в будущем будет возможно измерение всех параметров критической точки и определение бинодали перехода пар–жидкость. Также в последнее время совершенствуются расчеты методом QMD, что может существенно помочь решению проблемы определения параметров перехода пар–жидкость. Простая физическая модель УРС может служить исходным пунктом для выполнения более точных расчетов численными методами. Только таким способом можно поставить точку в проблеме согласования “термического” и “калорического” УРС и, зная точные данные по критическим точкам, подобрать подходящие УРС.

Статья посвящается научному руководителю автора д.ф.-м.н. Хомкину Александру Львовичу. Гипотеза об определяющем вкладе когезии в межатомное взаимодействие в околокритической области была предложена д.ф.-м.н. А.Л. Хомкиным. Также автор выражает благодарность д.ф.-м.н. П.Р. Левашову за полезную дискуссию и конструктивные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley, 1954.
2. *Hensel F., Marceca E., Pilgrim W.C.* The Metal–Non-metal Transition in Compressed Metal Vapours // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 11395.
3. *Hensel F., Pilgrim W.C.* Fluid Alkali Metals in the Liquid–Vapour Critical Region // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1992. V. 6. P. 3709.
4. *Hensel F.* The Liquid–Vapour Phase Transition in Fluid Mercury // *Adv. Phys.* 1995. V. 44. P. 3.
5. *Кикоин И.К., Сенченко А.П.* Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000°C и давлений 200–500 атмосфер // *ФММ.* 1967. Т. 24. С. 843.
6. *Young D.A., Alder B.J.* Critical Point of Metals from the van der Waals Model // *Phys. Rev. A.* 1971. V. 3. P. 364.
7. *Бушман А.В., Фортон В.Е.* Модели уравнения состояния вещества // *УФН.* 1983. Т. 140. № 2. С. 177.
8. *Ликальтер А.А.* Критические точки конденсации в кулоновских системах // *УФН.* 2000. Т. 170. С. 831.
9. *Онуфриев С.В.* Оценка критических параметров циркония, гафния и вольфрама // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 2. С. 213.
10. *Мартынюк М.М.* Параметры критической точки металлов // *ЖФХ.* 1983. Т. 57. С. 810.
11. *Grosse A.V.* The Temperature Range of Liquid Metals and an Estimate of their Critical Constants // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 22. P. 23.

12. Фортон В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А. Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13. № 3. С. 1072.
13. Blairs S., Abbasi M.H. Correlation between Surface Tension and Critical Temperatures of Liquid Metals // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 304. P. 549.
14. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 11825.
15. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Zeno Line for Al, Cu, and U // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 4828.
16. Анфельбаум Е.М., Воробьев В.С. Универсальное уравнение состояния для критической и сверхкритических областей // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 852.
17. Hess H., Kaschnitz E., Pottlacher G. Thermophysical Properties of Liquid Cobalt // High Press. Res. 1994. V. 12. P. 29.
18. Seydel U., Fischer U. Experimental Determination of Critical Data of Liquid Molybdenum // J. Phys. F: Met. Phys. 1978. V. 8. P. L157.
19. Hixson R.S., Winkler M.A. Thermophysical Properties of Molybdenum and Rhenium // Int. J. Thermophys. 1992. V. 13. P. 477.
20. Pottlacher G., Kaschnitz E., Jäger H. High-pressure, High-temperature Thermophysical Measurements on Molybdenum // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 5783.
21. Berthault A., Arles L., Matricon J. High-pressure, High-temperature Thermophysical Measurements on Tantalum and Tungsten // Int. J. Thermophys. 1986. V. 7. P. 167.
22. Jäger H., Neff W., Pottlacher G. Improved Thermophysical Measurements on Solid and Liquid Tantalum // Int. J. Thermophys. 1992. V. 13. P. 8.
23. Leitner M., Schröer W., Pottlacher G. Density of Liquid Tantalum and Estimation of Critical Point Data // Int. J. Thermophys. 2018. V. 39. P. 124.
24. Leitner M., Pottlacher G. Density of Liquid Niobium and Tungsten and the Estimation of Critical Point Data // Metall. Mater. Trans. A. 2019. V. 50. P. 3646.
25. Boiveneau M., Arles L., Vermeulen J.M., Thevenin Th. High-pressure Thermophysical Properties of Solid and Liquid Uranium // Physica B. 1993. V. 190. P. 31.
26. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В. Плотность и поверхностное натяжение урана в жидкой фазе // ТВТ. 1988. Т. 26. № 5. С. 892.
27. Gathers G.R. Dynamic Methods for Investigating Thermophysical Properties of Matter at Very High Temperatures and Pressures // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. P. 341.
28. Pottlacher G. High Temperature Thermophysical Properties of 22 Pure Metals. Graz: Edition Keiper, 2010.
29. Emelyanov A.N., Nikolaev D.N., Ternovoi V.Ya. Estimation of Critical Point Parameters for Liquid–Vapor Phase Transition of Molybdenum from Shock-wave Experiments // High Temp.–High Press. 2008. V. 37. P. 279.
30. Iosilevskiy I., Gryaznov V. Uranium Critical Point Location Problem // J. Nucl. Mater. 2005. V. 344. P. 30.
31. Иосилевский И.И. Вещество в экстремальном состоянии / Под ред. Фортова В.Е. М.: ИВТ АН, 1991. 106 с.
32. Likalter A.A. Equation of State of Metallic Fluids near the Critical Point of Phase Transition // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 4386.
33. Ликальтер А.А. О критических параметрах металлов // ТВТ. 1985. Т. 23. № 3. С. 465.
34. Hess H., Schneidenbach H., Kloss A. Critical Point and Metal–Nonmetal Transition in Expanded Liquid Metals // Phys. Chem. Liq. 1999. V. 37. № 6. P. 719.
35. Hess H., Schneidenbach H. Vapor Pressure and Critical Data for Uranium // Int. J. Mater. Res. 2001. V. 92. № 4. P. 399.
36. Mazevet S., Desjarlais M.P., Collins L.A., Kress J.D., Magee N.H. Simulations of the Optical Properties of Warm Dense Aluminum // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 016409.
37. Li D., Liu H., Zeng S., Wang C., Wu Z., Zhang P., Yan J. Quantum Molecular Dynamics Study of Expanded Beryllium: Evolution from Warm Dense Matter to Atomic Fluid // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5898.
38. French M., Mattsson T.R. Thermoelectric Transport Properties of Molybdenum from *ab initio* Simulations // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 165113.
39. Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. *Ab initio* Inspection of Thermophysical Experiments for Molybdenum near Melting // AIP Adv. 2018. V. 8. P. 125012.
40. 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.
41. Miljacic L., Demers S., Hong Q.-J., van de Walle A. Equation of State of Solid, Liquid, and Gaseous Tantalum from First Principles // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 133.
42. Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. Thermophysical Properties of Liquid Molybdenum in the Near-critical Region Using Quantum Molecular Dynamics // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 184204.
43. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Фазовый переход пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах щелочных металлов // ЖЭТФ. 2014. Т. 145. С. 84.
44. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Критические точки паров металлов // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. С. 597.
45. Khomkin A.L., Shumikhin A.S. Features of the Vapor–Liquid (Dielectric–Metal) Phase Transition in Metal Vapors, Semiconductors, and Rare Gases // Contrib. Plasma Phys. 2016. V. 56. P. 228.
46. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Проводимость паров металлов в критической точке // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. С. 1020.
47. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Газообразный металл и проблема перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах металлов // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. С. 717.
48. Khomkin A.L., Shumikhin A.S. Is the Atomic Metal Vapor a Dielectric State? // Phys. Scr. 2021. V. 96. № 3. P. 035806.
49. Banerjia A., Smith J.R. Origins of the Universal Binding–energy Relation // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6632.

50. *Rose J.H., Smith J.R., Guinea F., Ferrante J.* Universal Features of the Equation of State of Metals // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. P. 2963.
51. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. N.Y.: Wiley, 1971.
52. *Jones M.D., Boettger J.C., Albers R.C., Singh D.J.* Theoretical Atomic Volumes of the Light Actinides // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 4644.
53. *Clementi E., Roetti C.* Roothaan–Hartree–Fock Atomic Wavefunctions Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms,  $Z \leq 54$  // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1974. V. 14. P. 177.
54. *Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P.* Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. P. 1300.
55. *Мартынюк М.М.* Оценка критической точки металлов на основе обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса // *ЖФХ.* 1998. Т. 72. С. 19.
56. *Likalter A.A.* Electric Conductivity of Expanded Transition Metals // *Phys. Scr.* 1997. V. 55. P. 114.
57. *Gathers G.R., Shaner J.W., Young D.A.* Experimental, Very High-Temperature, Liquid-uranium Equation of State // *Phys. Rev. Lett.* 1974. V. 33. P. 70.
58. *Schröer W., Pottlacher G.* Estimation of Critical Data and Phase Diagrams of Pure Molten Metals // *High Temp.–High Press.* 2014. V. 43. P. 201.
59. *Hodgson W.M.* PhD Thesis. Livermore: University of California, 1978.
60. *Gathers G.R.* Correction of Specific Heat in Isobaric Expansion Data // *Int. J. Thermophys.* 1983. V. 4. P. 149.
61. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Процессы термической и “холодной” ионизации паров металлов в окрестности критических точек перехода пар–жидкость // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 6. С. 805.
62. *Regel A.R., Ioffe A.F.* Non-Crystalline, Amorphous, and Liquid Electronic Semiconductors // *Prog. Semicond.* 1960. V. 4. P. 237.

УДК 621.039.52.034.6:536.423

## ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОГО НАТРИЯ В ОБЛАСТЬ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ПЕРЕГРЕВОВ

© 2023 г. Э. В. Усов\*

ФГБУН Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Россия

\*E-mail: usovev@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Работа посвящена разработке подходов для расширения способа расчета свойств жидкого натрия в области перегрева и при высоких температурах. Расширение выполнено с использованием гипотезы о линейности изохор и интерполяции свойств натрия на линии насыщения с помощью теории критических показателей. С использованием доработанных методик вычислено положение спинодали и приведено выражение для оценки ее положения. Проведено сравнение с доступными литературными данными. Получено удовлетворительное согласие.

DOI: 10.31857/S0040364423050198

### ВВЕДЕНИЕ

Для замыкания ядерного топливного цикла развиваются проекты реакторных установок с жидкометаллическим охлаждением. В качестве теплоносителя в таких реакторах может использоваться жидкий натрий, позволяющий за счет своей высокой теплопроводности эффективно охлаждать активную зону. По сравнению с водяным теплоносителем натрий характеризуется более высокой температурой кипения (1153 К при атмосферном давлении). В обычных условиях эксплуатации запас до кипения составляет несколько сотен градусов, однако во время аварийных событий, как показывают многочисленные исследования, закипание может произойти уже через несколько секунд после начала аварийного процесса.

Закипание жидких металлов обычно сопровождается большими перегревами из-за их высокой теплопроводности, что приводит к переходу жидкой фазы в метастабильную область. Экспериментальные данные по кипению натрия [1–3] подтверждают этот факт. При вскипании натрия достигаются перегревы в сотни градусов. Кроме того, тяжелые аварии с разрушением активной зоны могут приводить к контакту разогретого до высокой температуры жидкого топлива (~3100 К) и жидкого натрия, вызывая кратковременные скачки давления, составляющие десятки атмосфер (локально до 6 МПа) [4], и перегревы натрия.

В связи с этим актуальной является задача определения свойств натриевого теплоносителя в области высоких температур и перегревов. Особенно это важно при проведении расчетных исследований [5, 6], качество и точность которых определяет даль-

нейший облик систем безопасности проектов перспективных реакторных установок с жидкометаллическим охлаждением.

### АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

Метастабильная область ограничена бинадалью и спинодалью. Бинадаль – это линия равновесия фаз. Спинодаль – граница термодинамической устойчивости, за которой вещество больше не может быть однофазным. В уравнении состояния, которое претендует на сколько-нибудь предсказательную роль, должны быть заложены эти границы.

Использование регулярного уравнения состояния в метастабильной области может приводить к некорректным результатам, например, вместо двух точек экстремума в метастабильной области их может быть четыре. Причем чем больше эмпирических параметров содержит уравнение состояния и чем точнее оно описывает поведение вещества в стабильной области, тем вероятнее, что результат его применения к метастабильной области будет давать неверные результаты.

Следует также отметить, что, так как методы статистической физики работают лишь для систем с бесконечным временем жизни, а метастабильное состояние характеризуется конечным временем, уравнения состояния на основе виртуального или группового разложения неприменимы в области метастабильных состояний. Также недостатками регулярного уравнения состояния являются отсутствие описания сингулярного по-

ведения отдельных теплофизических параметров в критической точке и несовпадение значений критических индексов с экспериментальными.

Наиболее полные свойства для натрия при высоких температурах представлены в работах [7, 8], но ограничиваются они только данными для пара.

В [9] для описания свойств жидких щелочных металлов предлагается использовать уравнение состояния, основанное на средней потенциальной энергии. Для диапазона температур 500–1300 К и давлений 10–100 МПа рассчитаны значения параметров. Обозначенная область применимости находится существенно выше линии насыщения.

Наиболее полные данные по свойствам натрия представлены лишь для линии насыщения. В [10] они приведены в виде таблиц, в [11] в виде полиномиальной зависимости, а в [12] в виде степенного ряда. Представленные в работах данные не касаются области перегрева жидкости, что может быть характерно для натрия. По этой причине актуальным является развитие методик для расчета свойств в метастабильной области. Для достижения поставленной цели перспективной видится методика расчета свойств жидкости в метастабильной области, предложенная в [13]. Данная методика основана на анализе экспериментальных данных, которые свидетельствуют о непрерывности изотерм, изобар, изохор, а также производных  $(\partial P/\partial V)_T$ ,  $(\partial T/\partial P)_V$ ,  $(\partial T/\partial V)_P$ .

Изотермы и изохоры имеют продолжение в метастабильную область, близкое к линейному. Линейность изотерм сохраняется примерно до границы, характеризующейся частотой зародышеобразования  $10^2 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а изохор – вплоть до границы устойчивости [13]. Поэтому в настоящей работе выбран способ продления свойств жидкого натрия в метастабильную область с использованием изохор.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА СВОЙСТВ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ И СПИНОДАЛИ

В приближении линейности изохор связь между температурой и давлением в метастабильной области может быть записана в виде

$$T = T_S(\rho) + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS} (P - P_S(\rho)), \quad (1)$$

где индекс  $S$  указывает на то, что производная температуры по давлению при постоянном объеме  $(\partial T/\partial P)_{VS}$  вычисляется в точках на линии насыщения.

Из (1) можно выразить давление

$$P = P_S(\rho) + (T - T_S(\rho))/(\partial T/\partial P)_{VS}. \quad (2)$$

Граница термодинамической устойчивости определяется как множество точек, где следующая производная обращается в нуль:

$$(\partial P/\partial V)_T = 0.$$

Вычислим производную давления по объему из (2) и приравняем к нулю:

$$\begin{aligned} (\partial P/\partial V)_T &= -\rho^2 (\partial P/\partial \rho)_T = 0, \\ (\partial P/\partial \rho)_T &= \frac{(\partial P_S/\partial T)}{(\partial \rho_S/\partial T)} + \\ &+ \frac{-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS} - (T - T_S(\rho))\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS}\right)_S}{(\partial \rho_S/\partial T)(\partial T/\partial P)_{VS}^2} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Решая задачу относительно  $T$ , найдем температуру на линии спинодали:

$$T_{SP} = T_S + \frac{-(\partial T/\partial P)_{VS}^2 + (\partial P_S/\partial T)(\partial T/\partial P)_{VS}^2}{\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS}\right)_S}. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет определить температуру на линии спинодали как функцию от параметра температуры насыщения для заданной изохоры. Подставив температуру в уравнение (2), получим значение давления на спинодали при заданной температуре насыщения. Таким образом, можно построить спинодаль в координатах  $(P, T)$ .

#### РАСЧЕТ СПИНОДАЛИ ДЛЯ НАТРИЯ

Производная  $(\partial T/\partial P)_{VS}$  может быть вычислена из термодинамического тождества по известным величинам

$$\begin{aligned} (\partial P/\partial T)_V (\partial V/\partial P)_T (\partial T/\partial V)_P &= -1, \\ (\partial T/\partial P)_V &= -(\partial V/\partial P)_T / (\partial V/\partial T)_P = \beta_T/\alpha_P, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\alpha_P$  – коэффициент термического расширения,  $\beta_T$  – изотермическая сжимаемость.

Для натрия в жидком состоянии все параметры обычно приводятся на линии насыщения [12]. Для того чтобы выразить свойства как функцию от  $(P, T)$  вдали от линии насыщения, используется линейная интерполяция

$$\begin{aligned} \rho(P, T) &= \rho(P_S(T), T) + (\partial \rho/\partial P)_T (P - P_S(T)), \\ \rho(P, T) &= \rho_S(1 + \beta_T (P - P_S(T))). \end{aligned} \quad (6)$$

Продифференцируем по температуре при постоянном давлении  $P = P_S$

$$\alpha_P = -\rho_S^{-1} (\partial \rho_S/\partial T - \beta_T \partial P_S/\partial T)$$

и перепишем в виде

$$\alpha_P = \alpha_\sigma + \beta_T \gamma_\sigma,$$



где  $\alpha_\sigma = -\rho_s^{-1}(\partial\rho/\partial T)_s$  – коэффициент термического расширения вдоль линии насыщения,  $\gamma_\sigma = (\partial P/\partial T)_s$  – производная давления по температуре вдоль линии насыщения.

Изотермическая сжимаемость может быть вычислена по известным термодинамическим параметрам с использованием следующей формулы:

$$\beta_T = \frac{\beta_a C_\sigma + (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \alpha_\sigma / \rho}{C_\sigma - (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \gamma_\sigma / \rho}, \quad (7)$$

где  $\beta_\alpha$  – адиабатическая сжимаемость,  $C_\sigma$  – теплоемкость вдоль линии насыщения,

$$C_\sigma = (\partial H_S / \partial T) - \gamma_\sigma / \rho_s.$$

Наиболее полные данные по свойствам натрия приведены в [12]. В этой работе систематизированы все доступные к настоящему времени данные по свойствам жидкого и газообразного натрия на линии насыщения в широком диапазоне параметров вплоть до критической точки. Для плотности жидкого натрия на линии насыщения, адиабатической сжимаемости и давления насыщения (в МПа) при  $371 < T < 2503.7$  К предлагается использовать следующие соотношения:

$$\rho_s = 219 + 275.32(1 - T/T_C)^{0.5} + 511.58(1 - T/T_C), \quad (8)$$

$$\beta_a = \beta_m \frac{1 + \theta/b}{1 - \theta}, \quad \theta = \frac{T - T_m}{T_C - T_m}, \quad (9)$$

$$P_s(T) = \exp\left(11.9463 - \frac{12633.7}{T} - 0.4672 \ln(T)\right). \quad (10)$$

Здесь  $b = 3.2682$ ,  $\beta_m = 1.717 \times 10^{-10}$  Па<sup>-1</sup>,  $T_C$  – критическая температура,  $T_m = 371$  К – температура плавления натрия.

Энтальпия насыщения для жидкого натрия  $H_{LS}$  (в кДж/кг), которая связана с теплотой парообразования  $\Delta H$  (в кДж/кг), рассчитывается в соответствии с [12]:

$$H_{LS}(T) = 2128.4 + 0.86496T - 0.5\Delta H, \quad 2000 < T < 2503.7 \text{ К}, \quad (11)$$

$$\Delta H = 393.37\left(1 - \frac{T}{T_C}\right) + 4398.6\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.29302}. \quad (12)$$

Критические параметры:  $T_C = 2503.7$  К,  $P_C = 25.64$  МПа.

Авторы работы [12] указывают, что формула (8) получена с учетом особенностей поведения плотности вблизи критической точки. Дальнейший анализ в настоящей работе покажет, что это не так.

Работа [12] выполнена на высоком профессиональном уровне, проведен подробный анализ

всех доступных к тому времени экспериментальных данных. Там, где данных было недостаточно, авторы провели экстраполяцию с оценкой ее погрешности. Поскольку авторы [12] не ставили своей целью описать свойства в метастабильной области, использование их рекомендаций для расчета свойств в этой области может приводить к серьезным ошибкам.

В соответствии с уравнениями (3), (4) для расчета свойств в метастабильной области требуется знание производной температуры по давлению при постоянном объеме на линии насыщения. С использованием выражений (8)–(12) построен график данной зависимости (рис. 1а).

Функция имеет максимум, в котором производная обращается в нуль (рис. 1б). Стоит отметить, что подобное поведение наблюдается только вблизи критической точки. Вдали от нее особенностей не обнаружено. При обращении в нуль коэффициентов перед температурой и давлением в уравнениях (5), (6) система не имеет решения.

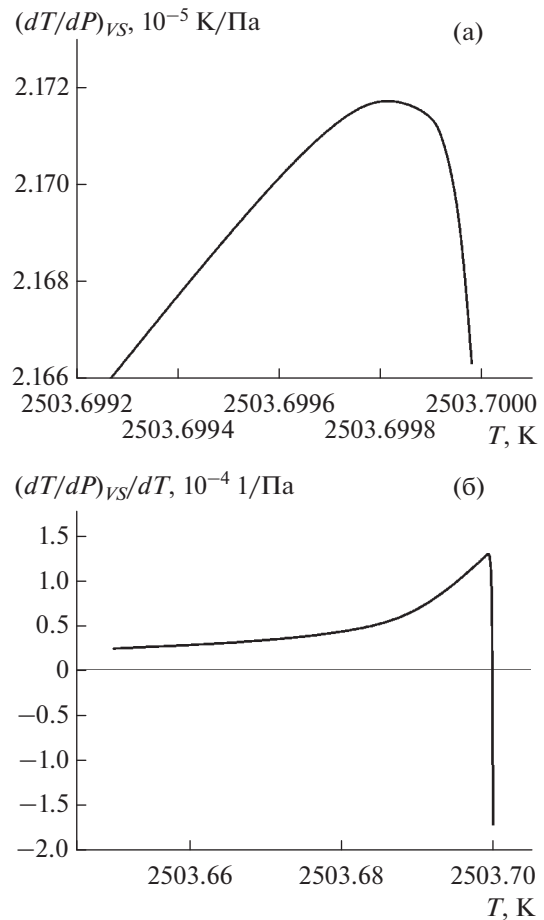


Рис. 1. Температурные зависимости производной температуры по давлению при постоянном объеме на линии насыщения (а) и ее производной по температуре насыщения (б).



Одной из причин такого поведения вблизи критической точки является подход, принятый в [12], в соответствии с которым данные по свойствам натрия, доступные только до температур 1600–1800 К, экстраполированы вплоть до критической температуры. По всей видимости, вид функциональной зависимости разных теплофизических параметров вблизи критической точки выбран неверно. Некорректное определение свойств вблизи нее может приводить к некорректному расчету свойств в области высоких перегревов, так как изохоры, расположенные рядом с критической точкой, заходят достаточно глубоко в метастабильную область (рис. 2).

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СВОЙСТВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Для корректного определения поведения теплофизических свойств вблизи критической точки можно привлечь теорию критических показателей, хорошо развитую для фазовых переходов второго рода, так как в критической точке возрастание флуктуаций плотности вещества аналогично возрастанию флуктуаций параметра порядка. Эта аналогия в физической природе приводит также и к аналогии в возможности математического описания обоих явлений.

Пользуясь аналогией с фазовыми переходами второго рода, можно ввести критические показатели равновесных свойств однокомпонентных жидкостей [14, 15]

$$\rho_L - \rho_c \sim \tau^\beta, \quad \beta_T \sim \tau^{-\gamma}, \quad C_V \sim \tau^{-\alpha},$$

где  $\tau = 1 - T/T_c$ .

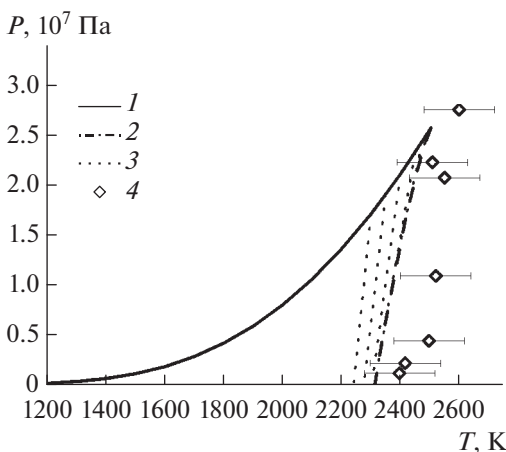


Рис. 2. *PT*-диаграмма натрия: 1 – линия насыщения; 2 – линия спинодали; 3 – изохоры; 4 – спинодаль, эксперимент.

Критические показатели остальных термодинамических величин могут быть выражены через  $\alpha, \beta, \gamma$ .

Для определения критического показателя изотермической сжимаемости на линии насыщения воспользуемся выражением

$$\beta_T = \frac{\beta_a C_\sigma + (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \alpha_\sigma / \rho}{C_\sigma - (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \gamma_\sigma / \rho}. \quad (13)$$

Определим также критические показатели всех параметров, входящих в выражение

$$\alpha_\sigma = A \tau^{\beta-1}, \quad \gamma_\sigma = G \tau^0.$$

Используя термодинамические соотношения

$$C_V / C_P = \beta_a / \beta_T,$$

$$C_P - C_V = T / \rho (\alpha_P / \beta_T)^2 \beta_T,$$

получим показатели для теплоемкостей и адиабатической сжимаемости

$$C_P \sim \beta_T \sim \tau^{-\gamma}, \quad \beta_a \sim C_V, \quad \beta_a \sim \tau^{-\alpha}. \quad (14)$$

Оценка для теплоемкости вдоль линии насыщения может быть выполнена с использованием выражений (13), (14):

$$\beta_T \sim \tau^{-\gamma} \sim \frac{\tau^{-\alpha} C_\sigma + \tau^{2\beta-2} + \tau^{\beta-\alpha-1}}{C_\sigma - \tau^{\beta-1} - \tau^{-\alpha}}, \quad (15)$$

$$C_\sigma \tau^{-\gamma} - \tau^{\beta-1-\gamma} - \tau^{-\alpha} \sim \tau^{-\alpha} C_\sigma + \tau^{2\beta-2} + \tau^{\beta-\alpha-1}.$$

Пренебрегая малыми степенями по  $\tau$ , получаем

$$C_\sigma \sim \tau^{\beta-1}.$$

Так как в выражении (15) в знаменателе стоит разность, теплоемкость вдоль линии насыщения более точно можно представить в виде

$$C_\sigma = \tau^{\beta-1} C(\tau),$$

где  $C(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} 1$ .

Постановка этого выражения дает

$$C(\tau) \sim 1 + \tau^{\beta-1+\gamma},$$

$$C_\sigma \sim \tau^{\beta-1} (1 + \tau^{\beta-1+\gamma}) \sim \tau^{\beta-1} + \tau^{-\alpha}.$$

Исходя из вышеполученных выражений, энтальпия насыщения жидкости может быть оценена как

$$H_S \sim \tau^\beta + \tau^{1-\alpha}.$$

Энтальпию жидкости и пара на линии насыщения можно представить в виде

$$H_{LS} = H_{AVG} - 0.5\Delta H,$$

$$H_{VS} = H_{AVG} + 0.5\Delta H,$$

где  $\Delta H$  – теплота испарения,  $H_{AVG}$  – полусумма энтальпий жидкости и газа.

Используя термодинамические соотношения, энтальпию можно выразить через потенциал Гиббса

$$H = \Phi - TS = \Phi + T(\partial\Phi/\partial T)_P.$$

Выражение для потенциала Гиббса вблизи критической точки приведено, например, в [16]:

$$\Phi(P, T) \propto \tau^{2-\alpha} [1 + c_1 |h|/\tau^{\beta+\gamma}], \quad (16)$$

где  $h = P + b\tau$ .

Используя данные выражения, получаем критические показатели теплоты парообразования и полусуммы энтальпий при  $h \rightarrow 0$ :

$$\Delta H \sim \tau^{2-\alpha-\beta-\gamma} \sim \tau^{2-\alpha-2\beta-\gamma+\beta} \sim \tau^\beta, \quad (17)$$

$$H_{AVG} \sim \tau^{1-\alpha}. \quad (18)$$

Аналогично можно показать, что

$$\rho_L - \rho_V \sim \tau^\beta, \quad (19)$$

$$\rho_L + \rho_V \sim \tau^{1-\alpha}. \quad (20)$$

Здесь  $\rho_L, \rho_V$  – плотности жидкой и паровой фаз.

Формулы (18), (20) при  $\alpha = 0$  приводят к закону прямолинейных диаметров для энтальпии и плотности. Из выражений (18), (20) следует, что теплота испарения и плотность вблизи критической точки должны демонстрировать одинаковое поведение, что также показано в [15].

Для жидких металлов неизвестно работ по определению критических показателей, но эта информация есть для других веществ, таких как  $\text{CO}_2, \text{SF}_6, \text{Xe}, \text{Ne}$ . Данные приведены в работе [17], где демонстрируют схожее поведение основных термодинамических параметров вблизи критической точки. Так, в [17] приведены следующие значения критических показателей, которые приняты в настоящей работе при описании поведения вблизи критической точки газ–жидкость для натрия:

$$\beta = 1/3, \quad \alpha = 0.1, \quad \gamma \approx 1.23.$$

Таким образом, для суммы плотностей (19) и полусуммы энтальпий (17) зависимость от температуры должна иметь степенной вид с показателем степени 0.9. Для удельной энтальпии фазового перехода (16) и разности плотностей (18) показатель должен быть равен 1/3.

Предлагаемые в работе [12] аналитические выражения для основных термодинамических параметров не согласуются ни с одной из теорий.

С точки зрения теории критических показателей, предложенные выражения не только имеют неверные показатели (слишком сильная расходимость адиабатической сжимаемости), но и не являются согласованными (разные степени у теплоты парообразования и плотности).

Можно показать, что и коэффициент изотермической сжимаемости имеет неверное поведение

вблизи критической точки. Для этого воспользуемся формулами (7), (8)–(12). Из (8)–(12) следует

$$\begin{aligned} \gamma_\sigma &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s \sim \tau^0, \quad \alpha_\sigma = \frac{1}{\rho_L} \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T}\right)_s \sim \tau^{-1/2}, \\ C_\sigma &= \left(\frac{\partial H_L}{\partial T}\right)_\sigma - \frac{\gamma_\sigma}{\rho_L} \sim \tau^{0.29302-1} = \tau^{-0.70698}, \\ \beta_a &\sim \tau^{-1}. \end{aligned}$$

Тогда из (7) запишем

$$\begin{aligned} \beta_T &\sim \frac{\tau^{-1}\tau^{-0.70698} + (\tau^{-1/2} + \tau^{-1})\tau^{-1/2}}{\tau^{-0.70698} - (\tau^{-1/2} + \tau^{-1})} \sim \\ &\sim \frac{\tau^{-1}\tau^{-0.70698}}{-\tau^{-1}} \sim -\tau^{-0.70698}. \end{aligned}$$

Суммируя все вышесказанное, можно резюмировать, что предлагаемые в [12] выражения хотя и описывают свойства натрия в широком диапазоне температур, но не дают достоверного описания свойств натрия вблизи критической точки. При этом поведение при высоких температурах вблизи критической точки особенно важно для нахождения спинодали и свойств в области меньших температур, поскольку выражения [12] опираются на гипотезу о возможности продления изохор.

### ПОСТРОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЫРАЖЕНИЙ ДЛЯ СВОЙСТВ НАТРИЯ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

Для правильного описания свойств натрия вплоть до критической точки построены аналитические выражения для плотности жидкого и газообразного натрия на линии насыщения, полусуммы энтальпий жидкого и парообразного натрия, адиабатической сжимаемости жидкого и парообразного натрия, которые показывают требуемое поведение в окрестности критической точки. Остальные свойства рассчитываются на основе выбранного базиса. Таким образом, получено термодинамически согласованное уравнение состояния.

Для вычисления согласованных свойств для плотности использованы исходные данные из таблиц [12] в диапазоне от 371 до 2503.7 К. Интерполяционные формулы для плотностей имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_L - \rho_V &= a_1 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{3}} + a_2 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right), \\ \rho_L + \rho_V &= a_3 + a_4 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.9}, \end{aligned}$$

где параметры  $a_1, a_2, a_3, a_4$  выбраны таким образом, чтобы минимизировать отклонения интерполяционных формул от значений плотности из таблиц [12].

Как видно из данных формул, в аналитические выражения для плотности на линии насыщения,

кроме члена, пропорционального  $\tau^{1/3}$ , также введен и линейный член, так как ее поведение на линии насыщения при умеренных температурах хорошо описывается линейным законом.

Полученные зависимости имеют следующий вид:

$$\rho_L - \rho_V = 769.53 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{3}} + 213.46 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right), \quad (21)$$

$$\rho_L + \rho_V = 367.25 + 670.67 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.9}. \quad (22)$$

Данные по плотности жидкого натрия в сравнении с данными из таблицы работы [12] приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Формулы (21), (22) позволяют описать данные из [12] с погрешностью, близкой к их неопределенности. Для плотности жидкого натрия на линии насыщения диапазон применимости  $371 < T < 2503.7$  К. Для пара натрия –  $2000 < T < 2503.7$  К. Сравнение значений свойств приведено в табл. 2.

Энтальпия парообразования вычислялась по выражению Клапейрона–Клаузиуса

$$\Delta H = T (\rho_V^{-1} - \rho_L^{-1}) \frac{dP}{dT}. \quad (23)$$

Данное выражение имеет такую же асимптотику, как и разность плотностей, что соответству-

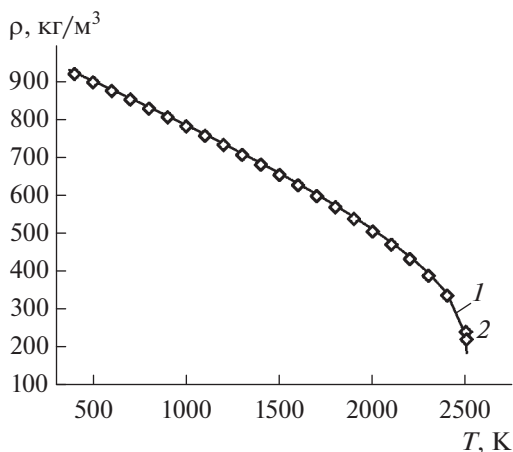


Рис. 3. Плотность жидкого натрия: 1 – результаты расчета по формулам (21), (22); 2 – данные [12].

ет правильному поведению вблизи критической точки – выражения (17), (19).

Для описания данных о полусумме энтальпий пара и жидкости оказалось достаточно только члена, пропорционального  $\tau^{0.9}$  (в кДж/кг). Интерполяция проводилась для диапазона температур  $2000 < T < 2503.7$  К из-за того, что при низких температурах плотность натрия меньше неопре-

Таблица 1. Плотность жидкого натрия

Температура, К	Плотность (21), (22), кг/м <sup>3</sup>	Отклонение от данных [12], %	Плотность [12], кг/м <sup>3</sup>	Неопределенность данных [12], %
400	923	0.4	919	0.3
700	855	0.4	852	0.3
1000	784	0.4	781	0.3
1300	710	0.5	706	0.4
1600	630	0.7	626	2.7–14
1900	542	0.9	537	2.7–14
2200	437	1.5	431	14–19
2500	229	4.4	239	24–26
2503.7	184	16.2	219	24–26

Таблица 2. Плотность газообразного натрия

Температура, К	Плотность (21), (22), кг/м <sup>3</sup>	Отклонение от данных [12], %	Плотность [12], кг/м <sup>3</sup>	Неопределенность данных [12], %
2000	15.9	1.1	16	5.0–15
2100	21.9	1.3	21.2	16.0–20
2200	30.4	1.5	27.7	16.0–20
2300	43.3	1.8	36.3	20.0–24
2400	65.2	1.6	49.3	20.0–24
2500	140.6	4.4	102	24.0–27
2503.7	183.6	16.2	219	24.0–27

**Таблица 3.** Энтальпия жидкого натрия

Температура, К	Энтальпия(21), (22), Дж/кг	Отклонение от данных [12], %	Энтальпия [12], Дж/кг	Неопределенность данных [12], %
2000	2439390	0.2	2444005	2
2100	2678141	2.0	2624677	10
2200	2952272	4.6	2822128	10
2300	3260031	7.0	3047389	10
2400	3616885	8.6	3331000	10
2500	4196975	5.9	3964728	12
2503.7	4362845	1.6	4294000	12

деленности плотности жидкости при этих температурах:

$$H_{AVG} = 4362.845 - 2112.641\tau^{0.9}, \quad (24)$$

$$H_{LS} = H_{AVG} - 0.5\Delta H. \quad (25)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Для повышения точности аналитической зависимости относительно экспериментальных данных, кроме члена, пропорционального  $\tau^{-0.1}$ , в аналитическое выражение для коэффициента адиабатической сжимаемости введен член, пропорциональный  $\tau^{0.1}$ :

$$\beta_a = (-326.179 + 155.741\tau^{0.1} + 171.847\tau^{-0.1}) \times 10^{-10}. \quad (26)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

С использованием полученных выражений (21)–(26) для свойств натрия на линии насыщения вычислены производные  $(\partial T/\partial P)_{VS}$ , изохоры и рассчитана линия спинодали для жидкого натрия по выражениям (2), (3). Результаты расчета представлены на рис. 2. Как и ожидалось, спинодаль является огибающей изохор. Расчетные значения спинодали приведены в табл. 4. Значения, представленные в таблице, интерполированы кубическим полиномом

$$P_{SP} = -0.48118T^3 + 3198.3836T^2 - 6.89409 \times 10^6 T + 4.78917 \times 10^9 \pm 32 \times 10^3. \quad (27)$$

**Таблица 4.** Положение спинодали

Температура, К	Давление, Па
2503.7	25641000
2492	24799600
2461	21876300
2416	16383900
2342	5124420
2313	16664

Приведенная формула пригодна для использования при оценке положения линии спинодали.

Для сравнения на *PT*-диаграмму нанесены также экспериментальные данные из [18], которые в пределах погрешности эксперимента согласуются с результатами расчетов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена доработка существующих подходов для расчета свойств жидкого натрия в области перегрева и при высоких температурах. Доработанные подходы содержат соотношения, которые позволяют корректно рассчитывать поведение вблизи критической точки – выражения (21)–(26). С использованием доработанных методик вычислено положение спинодали и приведено выражение для оценки положения спинодали (27). Рассчитанное положение спинодали удовлетворительно согласуется с существующими экспериментальными данными. Реализованные подходы могут использоваться для оценки свойств натрия в области высоких температур и перегревов, например, при расчетном обосновании безопасности реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке госкорпорации “Росатом” (в рамках государственного контракта № Н.4х.44.90.13.1084 от 22.03.2013 г.).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kottowski H.M., Savatteri C.* Fundamentals of Liquid Metal Boiling Thermohydraulics // Nuclear Eng. Design. 1984. V. 82. P. 281.
2. *Takahashi K., Suita T.* Incipient Boiling Pressure Pulse of Sodium under Forced Convection by Direct Heating // J. Nucl. Sci. Tech. 1972. V. 9. P. 728.
3. *Леонов А.И., Присняков В.Ф.* Предельный перегрев натрия при вскипании // ТВТ. 1972. Т. 10. № 1. С. 149.
4. *Magallon D., Hohmann H.* Pouring of 100-kg-scale Molten UO<sub>2</sub> into Sodium // Nuclear Technology. 1992. V. 98. P. 79.
5. *Жигач С.А., Архипов Д.Г., Лежнин С.И., Усов Э.В.* Расчет теплофизических свойств натрия // Теплоэнергетика. 2012. № 4. С. 57.

6. Жигач С.А., Архипов Д.Г., Возжаков И.С. и др. Реализация библиотеки свойств пара натрия на основе формуляции  $s(p, h)$  в теплогидравлическом модуле интегрального кода СОКРАТ-БН // Теплоэнергетика. 2013. № 4. С. 69.
7. Кузнецова О.Д., Семенов А.М. Уравнения состояния пара натрия // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 871.
8. Кузнецова О.Д., Семенов А.М. Новые справочные данные о термодинамических свойствах пара натрия // ТВТ. 2000. Т. 38. № 1. С. 30.
9. Elaheh K. Goharshadi, Berenji Ali R. A New Equation of State for Predicting the Thermodynamic Properties of Liquid Alkali Metals // Journal of Nuclear Materials. 2006. V. 348. P. 40.
10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 721 с.
11. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетов Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 263 с.
12. Fink J.K., Leibowitz L. Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor. Report ANL/RE-95/2. Reactor Engineering Division. Argonne National Laboratory, 1995.
13. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
14. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях // УФН. 1974. Т. 114. С. 249.
15. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 187 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
17. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
18. Николаев Д.Н. Экспериментальное исследование термодинамических свойств металлов в околокритической области перехода жидкость–газ. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: Ин-т проблем хим. физики РАН, 2008. 134 с.

УДК 544.723

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $AlCu4.5Mg1$ , ЛЕГИРОВАННОГО БАРИЕМ

© 2023 г. И. Н. Ганиев<sup>1</sup>, \*, Р. С. Шоназаров<sup>2</sup>, А. Элмурод<sup>3</sup>, У. Н. Файзуллоев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, г. Душанбе, Таджикистан

<sup>2</sup>Бохтарский государственный университет им. Н. Хусрава, г. Бохтар, Таджикистан

<sup>3</sup>Дангаринский государственный университет, г. Дангара, Таджикистан

<sup>4</sup>Филиал Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСЦ», г. Душанбе, Таджикистан

\*E-mail: ganiev48@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2022 г.

После доработки 31.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Представлены результаты экспериментального определения теплоемкости алюминиевого сплава  $AlCu4.5Mg1$ , легированного барием, и расчета температурных зависимостей изменений термодинамических функций данного сплава. Исследования температурной зависимости теплоемкости сплава  $AlCu4.5Mg1$ , легированного барием, проводились в режиме охлаждения с применением компьютерной техники и программы Sigma Plot 10.0. Установлены виды полиномов температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергии Гиббса) исследуемого сплава и эталона (Al марки А5N), которые с коэффициентом корреляции  $R_{корр} = 0.999$  описывают эти изменения. Показано, что с увеличением содержания бария теплоемкость исходного сплава уменьшается. Энтальпия и энтропия сплава  $AlCu4.5Mg1$ , легированного барием, с ростом температуры растут, а с увеличением содержания бария уменьшаются. Значения энергии Гиббса обладают обратной зависимостью.

DOI: 10.31857/S0040364423050058

### ВВЕДЕНИЕ

Промышленные сплавы на основе алюминия являются, как правило, многокомпонентными, гетерофазными системами, основы которых составляют твердые растворы замещения. Растворяясь в твердом алюминии, атомы легирующих элементов замещают атомы алюминия в узлах кристаллической решетки, что приводит к его упрочнению. Однако растворимость большинства легирующих элементов в алюминии при комнатной температуре мала и механические свойства сплавов в литом состоянии низкие. Для повышения прочности отливки из алюминиевых сплавов они подвергаются упрочняющей термической обработке: закалке с последующим искусственным старением. Оптимальное легирование в сочетании с эффективными режимами термической обработки позволяет получать сплавы с различными свойствами, в том числе высокопрочные [1, 2].

С точки зрения современной теории металлических сплавов факторами, влияющими на характер взаимодействия, а следовательно, и на упрочнение сплавов, являются положение элементов в Периодической системе, их валентность, атомный радиус, тип и параметр кристаллической решетки,

электроотрицательность, температура плавления и кипения, потенциал ионизации, теплота образования, энергетическое состояние кристаллической решетки, диффузионная подвижность элементов, различные структурные, а также технологические факторы и т.д. [3].

Необходимо отметить также большое влияние на прочностные свойства алюминиевых сплавов ряда технологических факторов (скорость кристаллизации отливок, режимы термической обработки и др.), которые могут сильно изменять фазовый состав, а также величину и характер расположения структурных составляющих. Изменяя те или иные технологические параметры, можно воздействовать и на структурные, и на физико-химические характеристики сплава, что обуславливает изменение его прочностных свойств [2].

Таким образом, высокая прочность, которая может быть достигнута в результате легирования и термической обработки сплавов, определяется: 1) типом кристаллической решетки твердого раствора; 2) прочностью, количеством, дисперсностью и формой выделений, их кристаллической структурой; 3) типом связи с матрицей, т.е. наличием коге-

рентных напряжений и поверхности раздела между выделениями и матрицей [3, 4].

В настоящее время основная масса алюминия используется в строительстве, электротехнике, мелiorации, при изготовлении тары, посуды и т.д. Малый удельный вес, хорошая обрабатываемость давлением, высокие электропроводность и коррозионная стойкость, теплопроводность обеспечили алюминию и его сплавам широкие сферы применения [3, 4]. Одним из представителей алюминиевых сплавов, которые широко применяются в современном самолетостроении, является сплав Д16, относящийся к дуралюминам [5, 6].

В литературе отсутствуют сведения о влиянии щелочноземельных металлов на структуру и свойства сплавов типа дуралюмин.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния добавки бария на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 типа дуралюмин.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из методов, позволяющих корректно установить температурную зависимость теплоемкости металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона–Римана.

При охлаждении в равных условиях скорости охлаждения образцов из разных материалов соотносятся обратно пропорционально их теплоемкостям, а теплота кристаллизации пропорциональна времени кристаллизации. Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоемкостей и теплотам плавления используется эталонный образец из материала с известной теплоемкостью.

Для двух образцов одинакового размера при допущении, что площади их поверхностей и коэффициенты теплоотдачи равны  $S_1 = S_2$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2$ , теплоемкость определяется по формуле

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \frac{m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (1)$$

где  $m_1 = \rho_1 V_1$  – масса первого образца;  $m_2 = \rho_2 V_2$  – масса второго образца;  $C_{p_1}^0$  – теплоемкость эталона;  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ ,  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$  – скорости охлаждения образцов из эталона и исследуемых сплавов при данной температуре.

Правомочность использования данного уравнения подтверждена в работах [7–9].

Для определения скорости охлаждения строятся кривые охлаждения исследуемых образцов в виде

зависимостей температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Исследование теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, осуществлялось по методике, описанной в работах [10–15].

Исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Схема установки для измерения теплоемкости твердых тел включает следующие узлы. Электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец 4 и эталон 5 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру “Digital Multimeter DI9208L” 7–9, который фиксирует изменение температуры образцов при их охлаждении.

Электропечь запускается с помощью лабораторного автотрансформатора 1, нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной температуры. Образец и эталон вдвигаются в электропечь и нагреваются до нужной температуры при контроле температуры по показаниям цифровых термометров на компьютере 10. Образец и эталон одновременно выдвигаются из электропечи, и с этого момента фиксируется температура. Показания цифрового термометра записываются на компьютер через каждые 10 с до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°C.

Для получения исследуемых сплавов при температурах 750–800°C использовалась шахтная печь сопротивления типа СШОЛ. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Для изучения влияния добавок бария на теплофизические свойства алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 получены серии сплавов с содержанием бария в диапазоне 0.05–1.0 мас. %. Из полученных сплавов в графитовую изложницу заданной формы отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм для исследования теплоем-

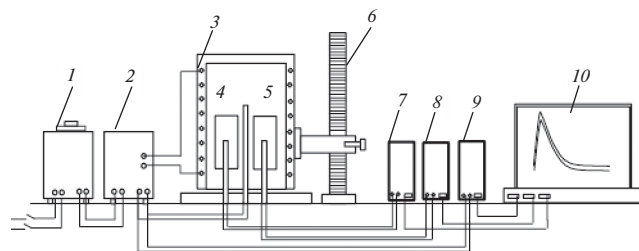


Рис. 1. Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения.



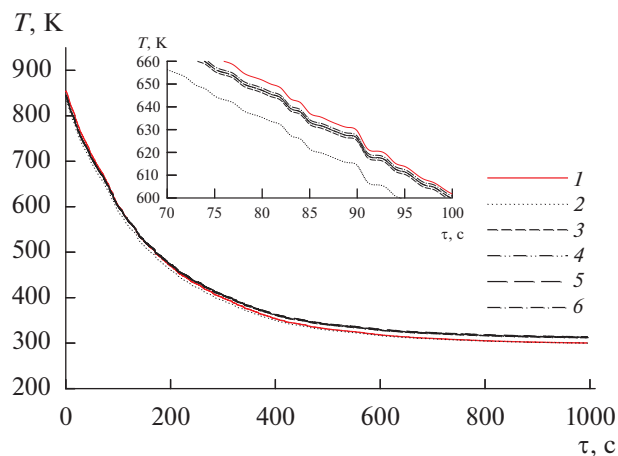


Рис. 2. График зависимостей температуры от времени охлаждения образцов эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg, 3 – AlCu4.5Mg + 0.05% Ba, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

кости. Химический состав синтезированных сплавов контролировался в центральной заводской лаборатории ГУП “Таджикская алюминиевая компания”, а также сравнением массы шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводился заново.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1 с барием представлены на рис. 2. Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400°C составляла  $\pm 1\%$ , а выше 400°C –  $\pm 2.5\%$ . Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике составляет 4%, в настоящей работе погрешность не превышала 1%. Обработка результатов производилась в программе MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999.

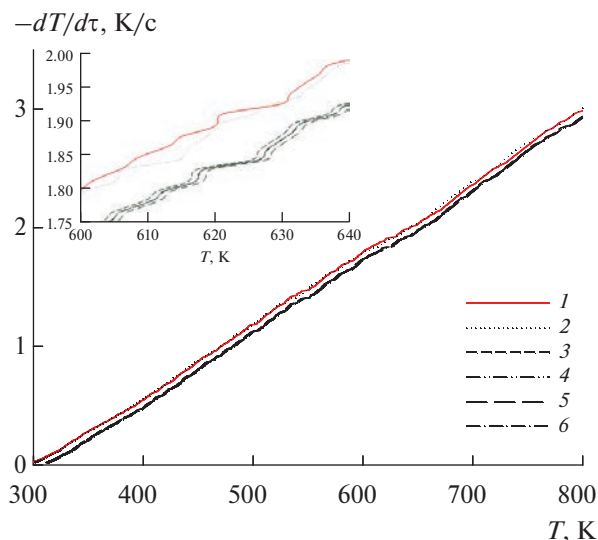


Рис. 3. График изменения скорости охлаждения от температуры образцов эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg, 3 – AlCu4.5Mg + 0.05% Ba, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

Полученные кривые охлаждения образцов из полученных сплавов (рис. 2) описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  – постоянные для данного образца;  $\tau$  – время охлаждения.

Дифференцируя (2) по  $\tau$ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ , в уравнении (3) для исследованных образцов приведены в табл. 1. Кривые зависимостей скоростей охлаждения от температуры для образцов из алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, представлены на рис. 3.

Таблица 1. Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  в уравнении (3) для алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, и эталона (Al марки A5N)

Содержание бария в сплаве, мас. %	$a$ , К	$b \times 10^{-2}$ , $c^{-1}$	$p$ , К	$k \times 10^{-4}$ , $c^{-1}$
0.0	517.43	6.13	312.89	4.48
0.05	517.44	6.13	323.68	4.32
0.1	517.44	6.13	324.68	4.31
0.5	517.44	6.13	324.78	4.31
1.0	517.44	6.13	325.78	4.29
Эталон	540.10	6.12	315.19	5.61



Далее по рассчитанным значениям скоростей охлаждения образцов по уравнению (1) вычислялась удельная теплоемкость сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов и эталона (Al марки А5N)

$$C_p^0 = f + gT + nT^2 + qT^3. \quad (4)$$

Значения коэффициентов в уравнении температурной зависимости теплоемкости (4) для сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, представлены в табл. 2.

Результаты расчета теплоемкости исследуемого сплава по формулам (1), (4) с шагом 100 К представлены в табл. 3 и на рис. 4. Как видно, теплоемкость сплавов с ростом температуры растет, а с увеличением содержания бария уменьшается.

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных скоростей охлаждения образцов вычислен коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  для алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, по формуле

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

где  $T$ ,  $T_0$  (=298.15 К) – температуры образца и окружающей среды;  $S$ ,  $m$  – площадь поверхности и масса образца соответственно.

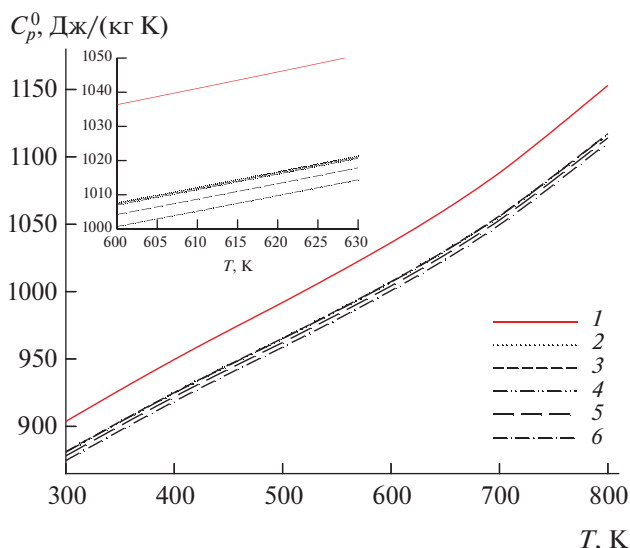


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg, 3 – AlCu4.5Mg + 0.05% Ba, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

На рис. 5 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, в зависимости от температуры. Добавка бария уменьшает коэффициент теплоотдачи сплава AlCu4.5Mg1.

Таблица 2. Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  в уравнении (4) для алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, и эталона

Содержание бария в сплаве, мас. %	$f$ , Дж/(кг К)	$g$ , Дж/(кг К <sup>2</sup> )	$n \times 10^{-3}$ , Дж/(кг К <sup>3</sup> )	$q \times 10^{-5}$ , Дж/(кг К <sup>4</sup> )	$R_{\text{корр}}$
0.0	676.60	9.71	-1.22	8.69	0.999
0.05	676.21	9.75	-1.23	8.70	0.999
0.1	675.89	9.76	-1.23	8.68	0.999
0.5	677.22	9.69	-1.23	8.75	0.999
1.0	672.16	9.94	-1.27	8.91	0.999
Эталон	690.35	10.1	-1.27	9.13	1.0

Таблица 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг К)) алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, и эталона

Содержание бария в сплаве, мас. %	$T$ , К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	881.57	925.42	965.73	1007.71	1056.57	1117.53
0.05	881.49	925.08	964.96	1006.32	1054.42	1114.45
0.1	881.42	925.04	964.88	1006.17	1054.11	1113.90
0.5	880.84	924.02	963.59	1004.82	1052.94	1113.22
1.0	880.12	923.58	963.04	1003.82	1051.27	1110.75
Эталон	903.70	949.58	991.97	1036.36	1088.21	1153.00

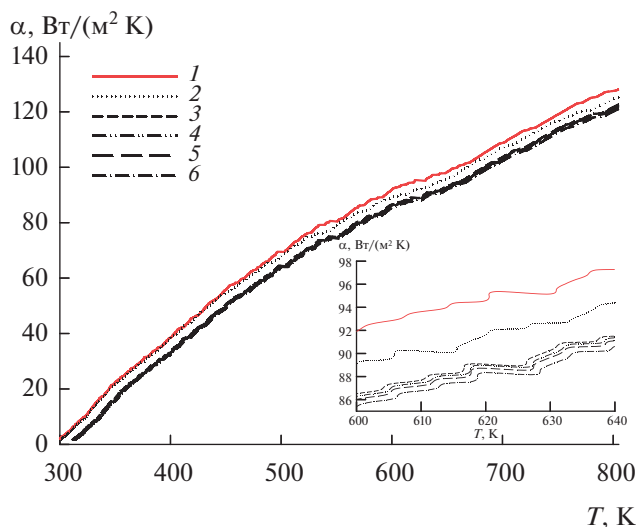


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента теплоотдачи эталона (1) и алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием: 2 – AlCu4.5Mg, 3 – AlCu4.5Mg + 0.05% Ва, 4 – 0.1, 5 – 0.5, 6 – 1.0.

Для расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава использовались интегралы от удельной теплоемкости (4):

$$\begin{aligned}
 H^0(T) - H^0(T_0) &= a(T - T_0) + \\
 &+ \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \\
 S^0(T) - S^0(T_0) &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \\
 &+ \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3), \\
 G^0(T) - G^0(T_0) &= H^0(T) - H^0(T_0) - \\
 &- T[S^0(T) - S^0(T_0)].
 \end{aligned}$$

Результаты расчета изменений термодинамических функций сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, представлены в табл. 4. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются, добавки бария в сплав вызывают обратный эффект.

Таблица 4. Температурные зависимости изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, и эталона

T, К	Эталон	Содержание бария в сплаве, мас. %				
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
$H^0(T) - H^0(T_0)$ , кДж/кг						
300	1.671	1.630	1.629	1.629	1.623	1.623
400	94.387	92.031	91.995	91.959	91.676	91.610
500	191.471	186.596	186.526	186.455	185.892	185.699
600	292.848	285.233	285.127	285.022	284.179	283.756
700	398.991	388.367	388.227	388.087	386.966	386.179
800	510.921	496.950	496.775	496.600	495.199	493.905
$S^0(T) - S^0(T_0)$ , кДж/(кг К)						
300	0.0056	0.0054	0.00545	0.0054	0.0054	0.0054
400	0.2719	0.2652	0.2651	0.2650	0.2642	0.26400
500	0.4884	0.4761	0.4758	0.4757	0.4743	0.4738
600	0.6732	0.6558	0.6555	0.6553	0.6533	0.6524
700	0.8367	0.8147	0.8144	0.8141	0.8117	0.8102
800	0.9860	0.9596	0.9592	0.9588	0.9561	0.9540
$G^0(T) - G^0(T_0)$ , кДж/кг						
300	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
400	-14.412	-14.055	-14.049	-14.044	-14.001	-13.991
500	-52.759	-51.436	-51.416	-51.397	-51.239	-51.198
600	-111.054	-108.238	-108.197	-108.156	-107.827	-107.721
700	-186.690	-181.902	-181.834	-181.766	-181.220	-180.998
800	-277.922	-270.708	-270.608	-270.507	-269.705	-269.305

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены полиномы температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) алюминиевого сплава AlCu4.5Mg1, легированного барием, с коэффициентом корреляции  $R_{\text{корр}} = 0.999$ .

2. Результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава показывают, что легирующий компонент в исследованном концентрационном интервале (0.05–1.0 мас. %) уменьшает теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов увеличивается.

3. Установлен рост теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии с увеличением температуры и уменьшение энергии Гиббса для исследованных сплавов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Строганов Г.Б.* Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
2. *Келли А., Никлсон Р.* Дисперсионное твердение. М.: Металлургия, 1966. 300 с.
3. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Спр. / Под ред. Фридляндера И.Н. Киев: Коминтех, 2005. 365 с.
4. *Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н.* Алюминиевые сплавы типа дуралюмин. М.: Металлургия, 1984. 240 с.
5. *Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н.* Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы. Спр. рук. М.: Металлургия, 1972. 552 с.
6. *Фридляндер И.Н.* Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979. 207 с.
7. *Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э.* Измерение теплоемкости и теплоты плавления металлом охлаждением. Учеб. пособ. М.: ООП Физфак МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 52 с.
8. *Еремина Р.М., Скворцов А.И., Мутыгуллина А.А.* Экспериментальные задачи общего физического практикума по молекулярной физике и термодинамике. Процессы переноса. Жидкости и твердые тела. Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2015. 42 с.
9. *Рогачев Н.М., Гусева С.И.* Определение удельной теплоемкости твердых тел: Метод. указ. к лаб. работе № 1–23. Самара: Самарск. гос. аэрокосм. ун-т им. акад. С.П. Королева, 2012. 14 с.
10. *Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М.* Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 26.
11. *Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш.* Влияние меди на теплоемкость и изменения термодинамических функций свинца // ТВТ. 2021. Т. 59. № 1. С. 55.
12. *Ганиев И.Н., Норова М.Т., Эшов Б.Б., Иброхимов Н.Ф., Иброхимов С.Ж.* Влияние добавок скандия на температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиево-магниевого сплава // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 25.
13. *Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К.* Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2019. № 1. С. 50.
14. *Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М.* Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием // Изв. вузов. Матер. электр. техники. 2018. Т. 21. № 1. С. 35.
15. *Ганиев И.Н., Рашидов А.Р., Одиназова Х.О., Сафаров А.Г., Джайлоев Дж.Х.* Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7Е // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2020. № 3. С. 4.

УДК 536.42; 544.012; 669.21/23 (083)

## РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООВОГО ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ТРИАД ПЛАТИНЫ

© 2023 г. С. В. Терехов\*

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, ДНР, Россия*

*\*E-mail: svlter@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Соотношения модели двухфазной локально-равновесной области применены для вычисления температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов теплового линейного расширения триады палладия (Ru, Rh, Pd) и триады платины (Os, Ir, Pt) при наличии (отсутствии) агрегатного перехода в исследуемом интервале температур. В отличие от используемых в научной литературе аппроксимационных функций в отдельных температурных интервалах (с использованием, в частности, функции Эйнштейна) предлагаемые формулы отличаются простотой, универсальностью и адекватно описывают экспериментальные данные в диапазоне температур от 0 К до высоких температур. Они могут использоваться при создании компьютерных программ для расчета указанных характеристик различных твердых веществ, например, при разработке технологий рационального использования благородных металлов.

DOI: 10.31857/S0040364423050186

### ВВЕДЕНИЕ

Семейство платиновых металлов образуют рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir и платина Pt. Первую тройку элементов называют легкой триадой платины, или триадой палладия, а вторую – тяжелой триадой платины, или триадой платины. Ввиду уникальности их физических свойств они применяются при производстве конструкционных материалов, в автомобильной промышленности, электротехнике, оптике, ювелирном деле, медицине и т.д. Рациональное использование дефицитных благородных металлов или их замена более доступными элементами требует более детального экспериментального и теоретического изучения, в частности, их теплофизических свойств.

Литературные данные [1–6], например по температурным зависимостям теплоемкостей и коэффициентов линейного теплового расширения, обладают определенным разбросом значений, а порой и противоречивы [7, 8]. Это приводит к необходимости выработки единых требований к проведению экспериментальных работ, созданию массивов согласованных термодинамических данных [9–14] и восполнению пробелов по теплофизическим характеристикам [2, 12, 15, 16]. Особое внимание следует уделить полиморфным превращениям в металлах, так как на температурных зависимостях теплоемкостей они проявляются в виде

конечных скачков. Их существование может быть подтверждено (опровергнуто) измерениями температурных зависимостей термо-ЭДС и параметров кристаллической решетки. Отсутствие скачков, например, на температурной зависимости теплоемкости рутения, по-видимому, связано с протеканием кинетических процессов (переходы атомов в новые позиции, тепловое расширение, возгонка летучих примесей и т.д. [17]). Кроме того, на температурных зависимостях наблюдаются пики и ямы, отображающие протекание фазовых переходов в подсистемах (фононной, дефектной, магнитной и т.п.). Может также реализовываться иерархия превращений, которая приводит к асимметрии пиков и ям. Эволюция внутреннего состояния приводит к суммированию измерительным прибором выделяющейся теплоты этих процессов, а следовательно, к разбросу экспериментальных данных при использовании разных калориметров и образцов с различной степенью чистоты.

При теоретическом описании экспериментальных массивов температурных зависимостей теплоемкостей металлов классические модели Эйнштейна и Дебая неприменимы даже при отсутствии фазовых переходов в заданном интервале температур. Эти модели не описывают возрастание теплоемкости большинства твердых тел при увеличении температуры, а также особенности на температурных зависимостях теплоемкостей металлов в виде скачков, пиков и ям. Ограниченность мо-

делей связана с тем, что они учитывают тепловые эффекты только в фононной подсистеме.

В настоящее время в разных интервалах температуры используются полиномиальные аппроксимирующие функции, содержащие слагаемые с температурой в отрицательной степени [18–20]. Недостатками такого подхода являются не только использование отличающихся друг от друга функций в разных интервалах температуры, но и наличие расходимости при абсолютном нуле. В другом подходе, основанном на применении функции Эйнштейна, также используются существенно различающиеся выражения для потенциала Гиббса в разных температурных интервалах [21]. С теоретической точки зрения такие построения не могут применяться для экстраполяции экспериментальных данных.

Наличие нерешенных задач и ограниченность подходов создают необходимость дальнейшего развития теории тепловых свойств вещества. В работе [22] предложена термодинамическая модель локально-равновесной области с двумя сосуществующими идеальными фазами, которая позволила провести адекватное сравнение установленных функциональных зависимостей с массивами экспериментальных данных для различных веществ и систем (см., например, [23, 24]). В этой связи целью данной работы является расчет температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов линейного теплового расширения платиновых металлов с использованием модели [22] и формул [24].

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ТРИАД ПЛАТИНЫ

**Объемная доля возникающей фазы 1 из исходной фазы 2.** В работе [22] энергия Гиббса локально-равновесной области, содержащей две идеальные фазы с объемными долями  $x_i$  ( $i = 1, 2$ ), сумма которых равна единице, т.е.

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (1)$$

записывается в виде

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \quad (2)$$

где  $\mu_i$  — химические потенциалы фаз, которые в общем случае являются функциями давления, температуры  $T$  и времени  $t$ , задаются формулой

$$\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln x_i, \quad (3)$$

$\mu_{i0}$  — значения химических потенциалов при стандартных внешних условиях и  $x_i = 1$ ;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Параметр порядка  $\eta$  определяется разностью объемных долей фаз

$$\eta = x_1 - x_2. \quad (4)$$

Минимизация функции (2) по параметру (4) с учетом формул (1), (3) приводит для объемной доли фазы 1 к выражению

$$x_1(T, t) = [1 - \text{th}(\varphi(T, t)/T)]/2. \quad (5)$$

Здесь аргумент  $\varphi(T, t) = \Delta\mu_0(T, t)/(2k_B)$ , а функция  $\Delta\mu_0 = \mu_{10} - \mu_{20}$ .

В окрестности точки экстремального теплового эффекта фазового перехода ( $T_x, t_x$ ) представим функцию  $\varphi(T, t)$  в виде ряда Тейлора с сохранением только линейных членов ряда:

$$\varphi(T, t) = (\partial\varphi/\partial T)_t (T - T_x) + (\partial\varphi/\partial t)_T (t - t_x). \quad (6)$$

В случае стационарности аргумента  $\varphi(T, t)$  ( $(\partial\varphi/\partial t)_T \equiv 0$  в (6)) формулу (5) можно записать в виде

$$x_1(T, t) = \{1 - \text{th}[a_0(T_x/T - 1)]\}/2. \quad (7)$$

Параметр модели  $a_0 = -(\partial\varphi/\partial T)_t$  связан с температурой  $T_x$  и экстремальным значением производной  $u = dx_1/dT$ , вычисленной в этой точке (см., например, формулу (11) в [24]). Отметим, что указанные величины  $T_x$  и  $u$  определяются экстремальным значением выделяемой (поглощаемой) энтальпии, которая связана со скоростью нагрева (охлаждения) образца.

**Локальная и субстанциональная теплоемкости.** В [24] отмечено различие физического содержания величин, вычисленных с помощью частной и полной производных. В первом случае величина задает значение характеристики в выделенной точке и ее малой окрестности (локальное свойство), а во втором — определяет характеристику в любой точке системы (субстанциональное свойство). Частная производная по температуре от энергии Гиббса вычисляется при неизменном фазовом составе и стационарности аргумента  $\varphi(T, t)$ . Она не учитывает температурную эволюцию вещества при переходе от точки к точке. Поэтому теплоемкость образца (а не его выбранной точки на локальном уровне) находится при условии зависимости фазового состава от температуры. С математической точки зрения, частная производная  $(\partial f(z, w(z))/\partial z)_{w(z)}$  отличается от полной (субстанциональной) производной способом вычисления:  $df(z, w(z))/dz = (\partial f(z, w(z))/\partial z)_{w(z)} + (\partial f(z, w(z))/\partial w(z))_z dw(z)/dz$ . Другими словами, в первом случае аргументы  $z$  и  $w(z)$  считаются изменяющимися независимо, а во втором случае — учитывается функциональная связь между ними.

Вычислив вторую частную производную от (2) по температуре при постоянных фазовом составе  $x = x_1$  и производной  $u$ , по классической формуле находим локальную теплоемкость

$$C_b = k_1 T + k_2 x. \quad (8)$$

Здесь коэффициенты  $k_1 = (\partial\sigma_m/\partial T)_{x,u}$ ,  $k_2 = T(\partial\sigma_d/\partial T)_{x,u}$ ;  $\sigma_m = -(\partial\mu_{20}/\partial T)$  – энтропия исходной фазы 2 при стандартных условиях;  $\sigma_d = -[\partial(\Delta\mu_0)/\partial T]$  – энтропия различия фаз. При проведении расчетов считается, что коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  постоянны.

Формула (8) описывает температурную зависимость теплоемкости при учете только вкладов от электронной и атомарной подсистем. Построенную по формуле (8) кривую будем называть базисной линией. Структурные переходы отображаются конечным скачком на базисной линии и описываются выражением типа второго слагаемого в (8) для той или иной подсистемы.

Если выполнить аналогичные действия с использованием полной производной от (2) по температуре, то получим выражение для субстанциональной теплоемкости [24]

$$C = C_b + C_k + C_d, \tag{9}$$

$$C_k = [2\xi_T - k_B Tu / (x(1-x))] Tu = k_3 Tu, \tag{10}$$

$$\xi_T = (\partial\varepsilon_T/\partial T)_{x,u} = \sigma_d - k_B \ln(x/(1-x)),$$

$$\varepsilon_T = -(\partial g/\partial x)_T = -\Delta\mu_0 - k_B T \ln(x/(1-x)),$$

$$C_d = T\varepsilon_T w, \tag{11}$$

где  $\varepsilon_T$  – энергия сосуществования фаз,  $w = du/dT$ . В силу (5) или (7) достижение локального равновесия в выделенной области приводит к обращению в нуль энергии сосуществования фаз ( $\varepsilon_T = 0$ )

и слагаемого (11). Таким образом, расчетная формула (9) приобретает вид

$$C = C_b + C_k,$$

при этом коэффициент  $k_3$  в (10) считается постоянным.

Формула (10) описывает фазовые переходы в подсистемах атомов или квазичастиц, которые отображаются на графиках в виде пиков ( $k_3 > 0$ ) и ям ( $k_3 < 0$ ) в зависимости от знака теплового эффекта перехода. Асимметричность этих особенностей указывает на иерархию переходов в подсистемах, т.е. формула (10) состоит из суммы аналогичных слагаемых.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики металлов платиновой группы, в табл. 2 – параметры и коэффициенты теоретической модели. На рис. 1, 2 продемонстрировано поведение теплоемкостей легкой и тяжелой триад платины в низкотемпературной области и на широком интервале температур.

Сравнение температур плавления  $T_m$  и перехода  $T_{x1}$  показывает их близкие значения, при этом наблюдается существенное отличие  $T_{x2}$  от этих температур. Это может указывать на начало плавления при температуре  $T_{x1}$  и его окончание при температуре  $T_{x2}$ . Процесс кристаллизации происходит в обратном порядке. Возможное наличие температурного гистерезиса особенно важно учитывать не только при получении благородных металлов, но и, например, аморфных сплавов.

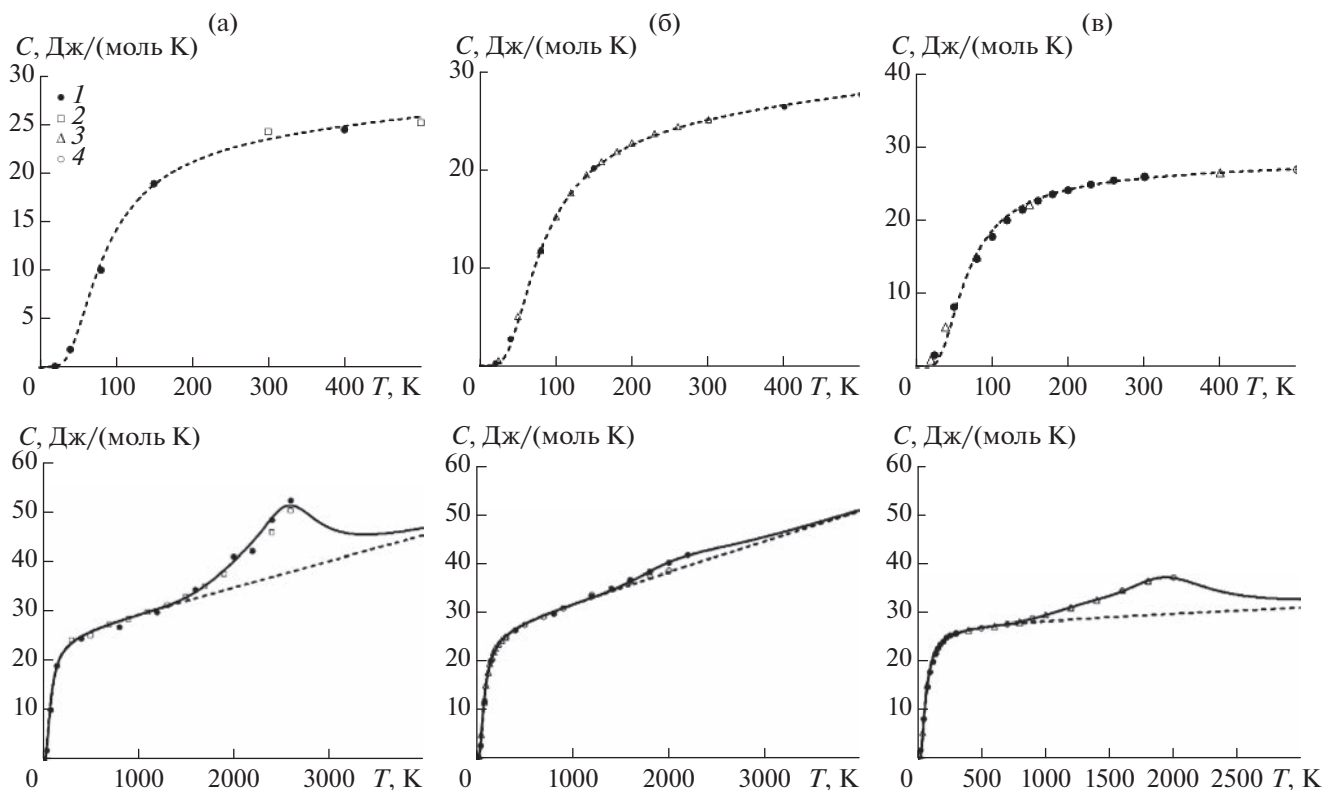
**Таблица 1.** Основные свойства металлов платиновых триад

Свойство	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомная масса, г/моль	101.07	102.9	106.4	190.2	192.22	195.09
Тип кристаллической решетки	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК
Температура плавления $T_m$ , К	2607	2273	1828	3306	2719	2041

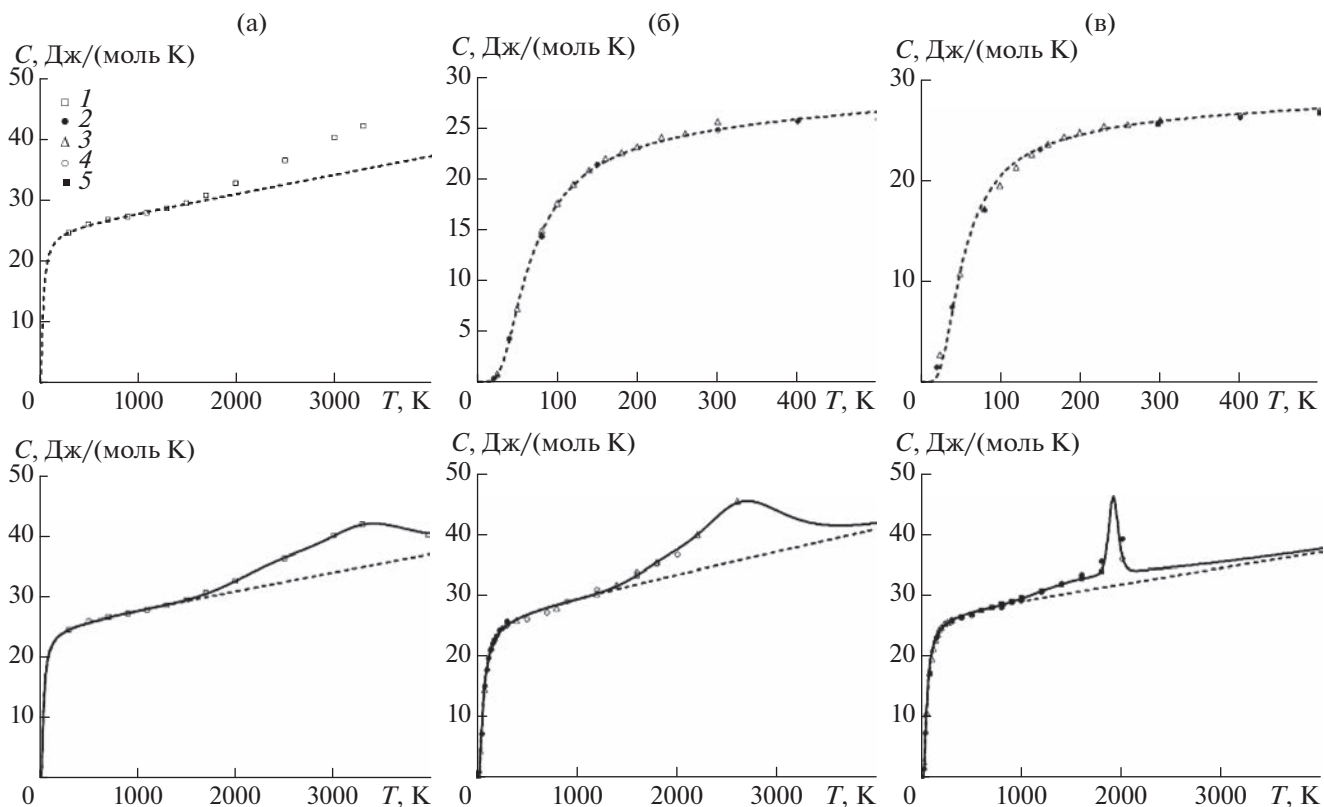
**Таблица 2.** Параметры и коэффициенты теоретической модели для расчета теплоемкостей металлов платиновой группы

Параметр	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Базисная линия						
$a_0$	0.88	0.80	0.97	0.89	0.79	0.94
$T_{x0}$ , К	108	110	83	52	89	67
$k_1 \times 10^4$	52	62	12	31	37	26
$k_2$	29.0	31.54	31.56	29.1	31.7	30.93
Фазовый переход						
$a_{01}$	3.1	3.2	1.8	2.8	3.3	31.4
$T_{x1}$ , К	2502	2273	1828	2850	2160	1916
$k_{31}$	4.5	1.3	4.0	2.8	2.0	0.8
$a_{02}$	8.1	–	5.4	6.2	5.3	1.6
$T_{x2}$ , К	2607	–	1984	3430	2730	2042
$k_{32}$	1.67	–	1.57	1.35	2.9	2.4

Примечание. Фазовый переход – переход, сопровождающийся изменением агрегатного состояния (например, кристалл–жидкость).



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкостей легкой триады платины (триада палладия) в разных интервалах: Ru (а), Rh (б), Pd (в); штриховая линия – базисная линия, сплошная – кривая теплоемкости; 1 – данные [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – [4].



**Рис. 2.** Зависимости теплоемкостей тяжелой триады платины от температуры в разных интервалах: Os (а), Ir (б), Pt (в); 1 – данные [2], 2 – [1], 3 – [3], 4 – [4], 5 – [5].

Рис. 1, 2 показывают полную адекватность расчетных значений экспериментальным данным для разных металлов как в низкотемпературной области, так и на интервале от 0 до 4000 К, что свидетельствует об универсальном характере предложенной модели.

**Коэффициенты теплового линейного расширения.** Используя правило смешения (см., например, [25]) и учитывая второе правило Грюнайзена ([6], см. с. 13), коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР)  $\alpha_L$  двухфазной области при отсутствии фазовых переходов можно записать в виде

$$\alpha_L \times 10^6 = q_1 T + q_2 x.$$

При наличии фазовых переходов КТЛР вычисляется по формуле

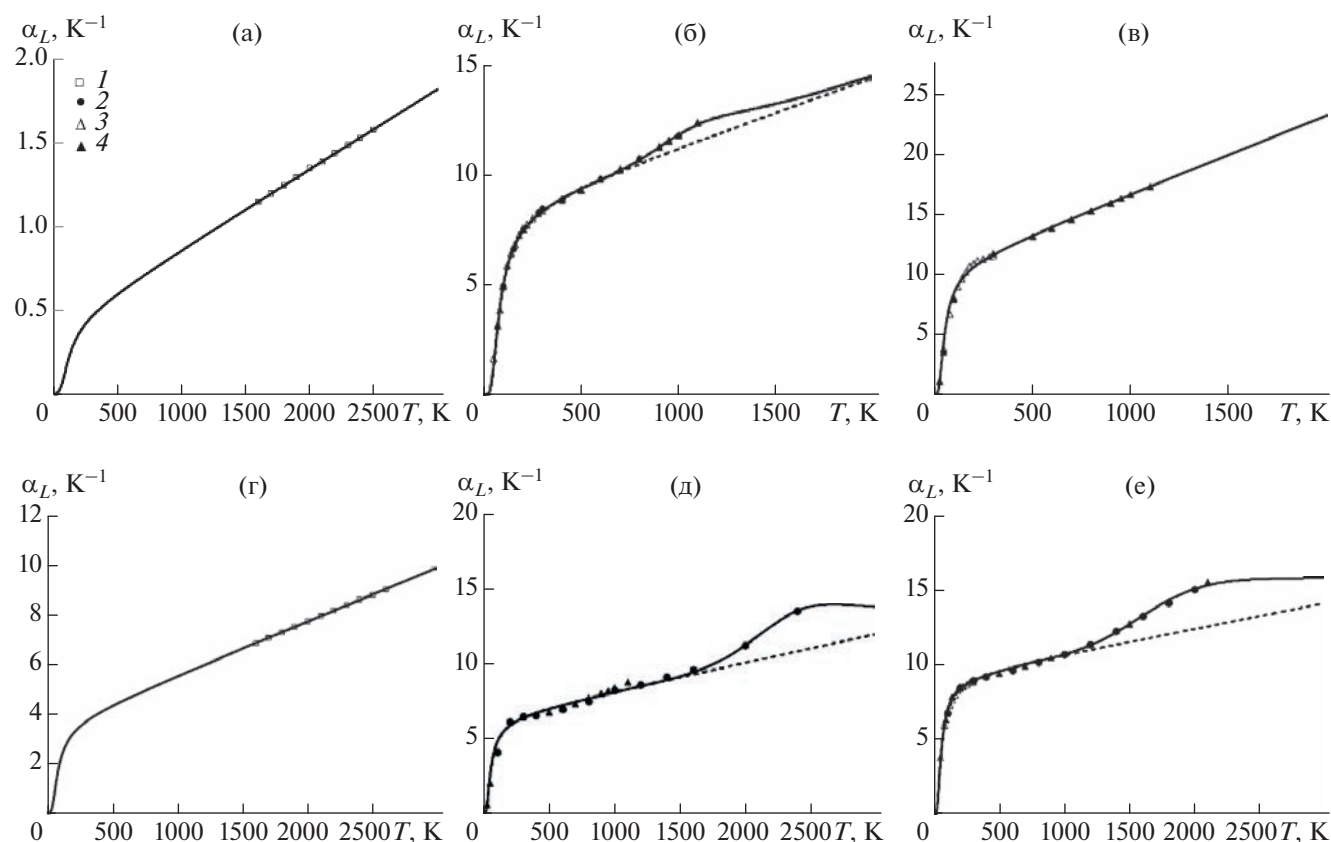
$$\alpha_L \times 10^6 = q_1 T + q_2 x + q_3 T u,$$

где коэффициенты  $q_1 - q_3$  считаются постоянными.

В табл. 3 приведены параметры и коэффициенты теоретической модели, а на рис. 3 отображены температурные зависимости изобарических КТЛР металлов триад палладия и платины. Модельные за-

**Таблица 3.** Параметры и коэффициенты теоретической модели для расчета изобарических КТЛР металлов триад палладия и платины

Параметр	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Базисная линия						
$a_0$	0.837	0.88	0.93	0.799	0.56	0.824
$T_{x0}, \text{K}$	168	104	67	111	88	73
$q_1 \times 10^4$	4.734	31	65	21.612	18.9	17
$q_2$	0.48	9.8	12	4.2	8.4	10.9
Фазовый переход						
$a_{01}$	—	3.2	—	—	3.9	2.1
$T_{x1}, \text{K}$	—	1194	—	—	2590	2380
$q_{31}$	—	0.48	—	—	1.4	2.5



**Рис. 3.** Поведение коэффициентов теплового линейного расширения металлов: Ru (а), Rh (б), Pd (в), Os (г), Ir (д), Pt (е) при изменении температуры; 1 – данные [2], 2 – [1], 3 – [3], 4 – [6].



висимости правильно передают ход изменений экспериментальных данных.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на простоту принятых гипотез и полученных соотношений, модель двухфазной локально-равновесной области демонстрирует универсальность при описании таких тепловых свойств платиновых металлов, как теплоемкости и коэффициенты линейного теплового расширения.

Представленное исследование показывает необходимость проведения дополнительных экспериментальных работ по измерению:

- КТЛР рутения в низкотемпературной области и наличие в нем полиморфных превращений;
- теплоемкости и КТЛР осмия в низкотемпературной области;
- теплоемкостей и КТЛР платиновых металлов в окрестности агрегатных переходов с малым шагом по температуре.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Благородные металлы. Спр. изд. / Под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
2. *Онуфриев С.В.* Термодинамические свойства рутения и осмия // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 668.
3. *Новицкий Л.А., Кожевников И.Г.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Спр. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
4. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
5. *Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д.* Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129.
6. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
7. *Казанцев Е.И.* Промышленные печи. Спр. рук-во для расчетов и проектирования. М.: Металлургия, 1975. 368 с.
8. *Терехов С.В.* Теплоемкость и тепловое расширение вещества. Спр. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2022. 168 с.
9. *Arbblaster J.W.* Selected Values of the Crystallographic Properties of Elements. Ohio: ASM Int., 2018. 684 p.
10. *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* Осмий – кривая плавления и согласование высокотемпературных данных // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 141.
11. *Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю.* Новая оценка теплоты плавления осмия // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 61.
12. *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* Кривые плавления для металлов платиновой группы – согласование данных для иридия // Мониторинг. Наука и технологии. 2015. № 1(22). С. 76.
13. *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* Расчет кривых плавления методом согласования термодинамических данных. Тугоплавкие металлы платиновой группы (Ru, Os, Ir) // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 1. С. 59.
14. *Линева В.И., Синева М.А., Морозов И.В., Белов Г.В.* Термодинамические свойства ванадия в конденсированном состоянии // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 41.
15. *Станкус С.В., Тягельский П.В.* Термические свойства палладия в интервале температур 293–2250 К // ТВТ. 1992. Т. 30. № 1. С. 188.
16. *Станкус С.В., Хайруллин Р.А.* Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // ТВТ. 1992. Т. 30. № 3. С. 487.
17. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Терморентгенография поликристаллов. Ч. II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения. СПб.: СПбГУ, 2013. 143 с.
18. *Ходаковский И.Л.* О новых полумпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестник ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. NZ9001.
19. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide. V. 1. Pergamon. Elsevier Sci. Ltd, 1998. 479 p.
20. *Dinsdale A.T.* SGTE Data for Pure Elements // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
21. *Li Z., Mao H., Selleby M.* Thermodynamic Modeling of Pure Co Accounting Two Magnetic States for the Fcc Phase // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. № 39. P. 502.
22. *Терехов С.В.* Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> // Физика и техника высоких давлений. 2018. Т. 28. № 1. С. 54.
23. *Terekhov S.V.* Single- and Multistage Crystallization of Amorphous Alloys // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. № 7. P. 664.
24. *Терехов С.В.* Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // ФТТ. 2022. Т. 64. № 8. С. 1077.
25. *Кингери У.Д.* Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. С. 325.

УДК 537.9

## ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА (ДО 9000 К) И ЖИДКОГО ГАДОЛИНИЯ (ДО 6000 К) ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. С. В. Онуфриев<sup>1, \*</sup>, А. И. Савватимский<sup>1, 2, \*\*</sup>

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

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева (ФИАН), Москва, Россия

\*E-mail: s-onufriev@yandex.ru

\*\*E-mail: savvatimskiy.alexander@gmail.com

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 16.09.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Выполнены эксперименты по быстрому нагреву импульсом электрического тока пластинок анизотропного графита и фольги гадолиния, зажатых одинаковым образом: между двух толстостенных пластин стекла ТФ-5 (тяжелый флинт). При этом в обоих случаях стеклянные ячейки предварительно сжимались струбциной для создания некоторого исходного давления. Во время прохождения импульса тока (5 мкс) оценивалось давление в образцах; оно увеличивалось за счет теплового расширения при ограничении стеклянными пластинами. Электросопротивление жидкого углерода при малых давлениях (до 1 кбар) растет с ростом температуры, как и у большинства проводников. При ограничении расширения (растущее давление) электросопротивление жидкого углерода становится константой, не зависящей от роста температуры и давления (вплоть до 9000 К). В отличие от углерода электросопротивление жидкого гадолиния при повышенном давлении (порядка 1 кбар) практически не менялось (~260 мкОм см) и оставалось примерно постоянным, как и при меньших давлениях (~0.3 кбар), при высоких температурах, вплоть до 6000 К.

DOI: 10.31857/S0040364423050125

### ВВЕДЕНИЕ

Углерод и гадолиний являются материалами, используемыми для ядерной энергетики. Углерод применяется в качестве замедлителя нейтронов, а гадолиний — в качестве их поглотителя. Исследованию свойств этих веществ в твердой фазе посвящено большое число работ, и твердая фаза довольно подробно изучена. Свойства жидкой фазы этих веществ изучены недостаточно.

**Краткий обзор опубликованных материалов по жидкому углероду.** Первым исследователем жидкого углерода был Ф. Банди, который наблюдал плавление графита и его жидкую фазу при высоком давлении (до 100 кбар) [1, 2], регистрируя только электросопротивление при миллисекундном нагреве. Главные выводы этих работ: а) при плавлении графита электросопротивление жидкого углерода снижается; б) плавление графита происходит при более высоком вводе энергии, чем требуется для перехода графит–алмаз.

По сообщениям [1, 2], более точная зависимость электросопротивления жидкого углерода от давления (вплоть до 100 кбар) получена в миллисекундных экспериментах [3, 4].

Оба экспериментатора не измеряли температуру, а измеряли только введенную удельную

энергию. Самым значимым результатом из [3, 4] являются данные [3] о падении электросопротивления (отнесенного к исходным размерам) жидкого углерода с ростом ввода энергии до давлений ~40–50 кбар с дальнейшим ростом электросопротивления при более высоких давлениях (до 100 кбар). Этот экспериментальный факт можно трактовать как структурный переход в жидком углероде при давлениях выше ~40–50 кбар.

Еще до экспериментов [3, 4] были получены экспериментальные данные под руководством С.В. Лебедева [5] о зависимости электросопротивления жидкого углерода от введенной удельной энергии при быстром микросекундном нагреве. Получена теплота плавления углерода 10 кДж/г. Существенно, что в этих экспериментах измерялось также тепловое расширение жидкого углерода, поскольку графит нагревался в капиллярных трубках с различными внутренними диаметрами, с регистрацией момента упора расширяющегося жидкого углерода в стенку капиллярной трубки. Согласно [5], при малом внешнем давлении (до ~1 кбар) суммарное расширение графита в твердой фазе и при плавлении составляет около 70% от исходного объема.

Такое значительное расширение графита при плавлении в условиях невысоких давлений (до

1 кбар) впоследствии было подтверждено в экспериментах [6] (импульсный лазерный нагрев). В этой работе получены данные о тепловом расширении графита вплоть до 6 кбар внешнего давления.

При микросекундном нагреве углерода в [7] было начато измерение температуры скоростным пирометром собственного изготовления и получена удельная теплоемкость  $C_p \approx 4$  Дж/(г К) для жидкого состояния, вплоть до 11000 К (введенная удельная энергия порядка 50 кДж/г; внешнее давление порядка 1 кбар). Плоские образцы анизотропного пиролитического графита размещались в затвердевшем канадском бальзаме, прикрытом сверху стеклянной пластиной, через которую измерялась температура оптическим пирометром. В дальнейших подобных исследованиях (в условиях жесткого ограничения объема нагреваемого жидкого углерода в толстостенных пластинах стекла ТФ-5) получена теплоемкость  $C_V \sim 2$  Дж/(г К) [8] для жидкого углерода в диапазоне 5000–7000 К при высоком давлении. При этом электросопротивление жидкого углерода держится постоянным (около 700 мкОм см) от начала плавления вплоть до 9000 К.

В [9] обоснованно утверждается: “Впервые установлено, что удельное электросопротивление жидкого углерода слабо растет с ростом температуры вблизи температуры плавления, т.е. имеет металлический характер”. Все известные авторам публикации на эту тему подтверждают результат [9]. В этой связи заявление в [10] о переходе металл–неметалл при плавлении графита не является достоверным. Подробности изложены в [11].

Кроме появления отдельных статей по исследованию жидкого углерода, в последние годы опубликованы две книги на эту тему. В [12] рассмотрена история исследования углерода, начиная с 1911 г. В [13] представлен наиболее полный обзор исследования графита при высоких температурах. Включены экспериментальные и расчетные данные для изотропных и анизотропных графитов: тройная точка углерода; электросопротивление, энтальпия, теплоемкость; методы нагрева (импульсный токовый и импульсный лазерный); нагрев в разных средах и на различных установках; оптическая пирометрия; эволюция фазовой диаграммы углерода. Рассмотрены также последние эксперименты при ударном нагружении алмазной пластинки с переходом в жидкий углерод. Представлены эксперименты по исследованию графена при повышенных температурах.

**Краткий обзор ранее опубликованных материалов по жидкому гадолинию.** В работе [14] представлено экспериментальное исследование плотности и теплового расширения гадолиния в интервале температур 293–1850 К методом просвечивания образца узким пучком монохроматического гамма-излучения. Измерена плотность гадолиния в

твердом и жидком состояниях (вплоть до 1850 К). На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты теплового расширения расплава, ГПУ- и ОЦК-фаз поликристаллического образца, а также скачки плотности при плавлении и полиморфном превращении. В [15] приводятся результаты исследования удельного электросопротивления гадолиния в жидком и твердом состояниях при температурах 1000–1800 К. В жидком состоянии вблизи температуры плавления удельное электросопротивление гадолиния равно  $196 \times 10^{-8}$  Ом м. При дальнейшем нагреве (вплоть до 1800 К) электросопротивление жидкого гадолиния медленно растет по линейному закону.

К сожалению, экспериментальные исследования гадолиния в стационарных условиях ограничены по температуре и не выходят за пределы 1850 К. Поэтому в [16] публикуются только расчетные исследования для жидкого гадолиния. Представлены электронные характеристики жидкого гадолиния и его поликристаллической пленки, рассчитанные с использованием двухполосной модели проводимости. Эти расчеты показывают некоторое уменьшение общей предельной проводимости металла при его плавлении, а также показан вклад электронов *s*- и *d*-типа в общую световую проводимость в твердой и жидкой фазах.

Только применение быстрого нагрева импульсным током позволило получить первый результат для жидкого гадолиния при высоких температурах [17]. В этой работе исследовалось электрическое сопротивление жидкого гадолиния для температур 2000–4250 К при быстром нагреве в условиях давлений, близких к атмосферному.

В [1–13, 18] исследовались свойства жидкого углерода. Однако в этих импульсных экспериментах недостаточно изучено влияние давления на свойства жидкого углерода. Также не изучено влияние давления на свойства жидкого гадолиния. В настоящей работе представлены сравнительные результаты исследования относительного удельного электросопротивления (отнесенного к исходным размерам) жидкого углерода и жидкого гадолиния при повышенных давлениях.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ В ОБРАЗЦАХ ГРАФИТА И ГАДОЛИНИЯ

Метод исследования веществ с помощью нагрева импульсом тока микросекундной длительности описан в [19, 20]. Импульс тока в десятки килоампер длительностью 5–10 мкс пропускается через образец, вызывая его нагрев. Для нагрева вещества до плавления и испарения используются образцы в виде тонких проволочек, пластин (фольги) или в виде покрытий на диэлектрике. При помещении цилиндрического образца в капиллярную трубку появляется возможность про-

водить исследования при повышенных давлениях, возникающих при расширении образца в замкнутом объеме [21]. Получение с помощью этого метода повышенных давлений в плоских образцах, зажатых в плоских стеклянных ячейках, рассмотрено в [9, 22].

Там же приводится оценочная формула для расчета динамического давления в образце, возникающем за счет скорости расширения образца:

$$P_d \sim zU, \tag{1}$$

где  $z$  – волновое сопротивление среды, в которой расширяется образец,  $z = \gamma c$ ;  $\gamma$ ,  $c$  – плотность и скорость звука в среде;  $U$  – скорость перемещения границы образца при его расширении. Эта формула получена для модели расширения образца, в которой образец считается поршнем, движущимся в среде (в стекле). По оценкам [9], при расширении фольги тантала со скоростью  $\sim 50$  м/с в сапфире ( $z \approx 4.37 \times 10^7$  кг/(м<sup>2</sup> с),  $\gamma = 3.97 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $c = 11 \times 10^3$  м/с [23]) в образце возникает давление  $P_d \approx 22$  кбар, т.е. можно получить сравнительно высокие давления. Динамическое давление при скоростях нагрева  $10^8$ – $10^9$  К/с однородно по толщине образца. Строго говоря, давление должно зависеть и от свойств самого сжатого вещества, но это пока не учитывается.

На образец также действует пинчевое давление, которое можно оценить по формуле [24]

$$P_e(z) = \frac{1}{4} \mu \mu_0 j^2 (a^2 - x^2), \tag{2}$$

где  $j$  – плотность тока;  $\mu$  – магнитная проницаемость (для жидких углерода и Gd  $\mu \approx 1$ );  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $a$  – половина толщины образца;  $x$  – расстояние от оси образца в направлении, перпендикулярном его поверхности.

Как видно из (2), распределение этого давления по толщине образца неравномерное: максимум на оси образца и ноль на его поверхности (цилиндрический случай описан в [25]). Для ис-

следуемых толщин образцов и плотностей токов (см. ниже) эти давления в максимуме составляют  $\sim 50$  бар, т.е. пренебрежимо малы по сравнению с динамическим давлением, возникающим при ограничении расширения.

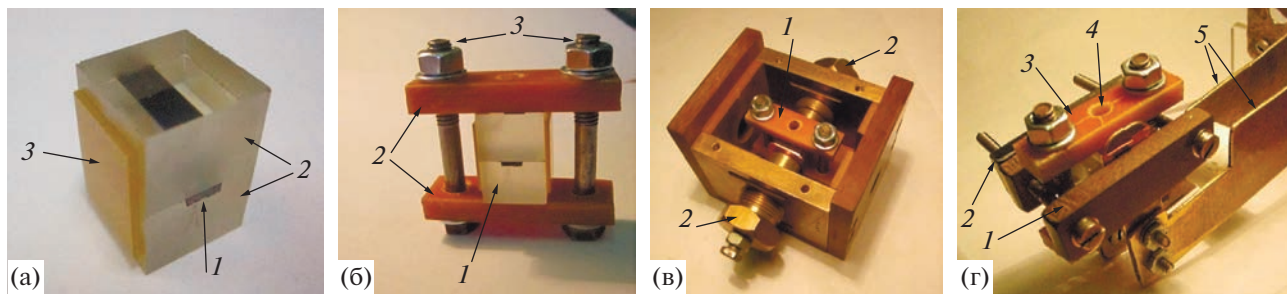
Температура образцов измеряется по излучению, выходящему через прозрачные диэлектрические стенки ячейки. Удобными материалами для ячеек являются SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – кристаллы или стекла на их основе. При этом необходимо учесть то, что слой материала ячейки, контактирующий с образцом, при высокой температуре плавится. В случае сапфира это приведет к занижению измеряемой температуры, так как при плавлении поглощение сапфира резко растет. Поглощение SiO<sub>2</sub> при плавлении не изменяется. Таким образом, использование материалов на основе диоксида кремния предпочтительнее.

В настоящей работе для получения повышенных давлений использованы блоки из оптического стекла ТФ-5 (тяжелый флинт) с характеристиками:  $z = 1.73 \times 10^7$  кг/(м<sup>2</sup> с),  $\gamma = 4.60 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $c = 3.76 \times 10^3$  м/с [23]. Размеры стекол  $11 \times 15 \times 15$  мм<sup>3</sup> выбирались, исходя из условий сохранения ячейки при временах нагрева 1–5 мкс.

Образцы графита и гадолиния клеивались между блоками стекла ТФ-5. Образующийся промежуток между стеклами заполнялся клеем отверждения под действием ультрафиолетового излучения типа Vohle. Такие же ячейки использовались ранее в [8, 11] для исследования графита.

Поглощение излучения в слое клея практически отсутствовало, что было проверено в дополнительных экспериментах по измерению температуры плавления образцов тантала, покрытых слоем клея, либо с чистой поверхностью.

Новые эксперименты с образцами графита и гадолиния в одинаковых стеклянных блоках (рис. 1а) выполнены с предварительным сжатием ячейки с помощью струбины (рис. 1б). С ее помощью в образце создавалось исходное давление  $\sim 50$  бар



**Рис. 1.** Ячейка (а) из двух стеклянных блоков с графитовой (либо Gd) пластинкой: 1 – графит (либо Gd); 2 – два блока стекла ТФ-5 (тяжелый флинт); 3 – стеклотекстолит; (б) струбина, обеспечивающая создание исходного давления (как для графита, так и для Gd): 1 – нижний стеклянный блок; 2 – стеклотекстолит; 3 – стальные болты; (в) сборка с образцом графита (со снятой верхней крышкой): 1 – струбина, в центре – отверстие для вывода излучения; 2 – винты через индиевые прокладки поджимают торцы образца и служат для подвода тока; (г) сборка с образцом гадолиния в токоподводах: 1 – изолирующая пластина, 2 – металлическая пластина, 3 – стеклотекстолит, 4 – отверстие для вывода излучения, 5 – подводящие электроды.

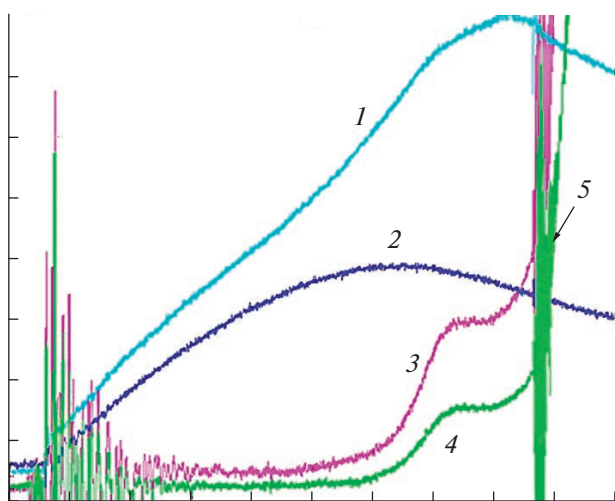
(оценка). В отличие от углерода (рис. 1в) ячейки с образцами гадолиния зажимались в двух трубчатых (рис. 1г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Погрешность измерения относительного удельного электросопротивления, отнесенного к начальным размерам,  $\rho$  составляла 5%, погрешность измерения температуры  $\approx 2\%$  без учета погрешности излучательной способности графита и гадолиния.

**Графит.** Исследован высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ, НОРГ) (плотность – 2.26 г/см<sup>3</sup>) толщиной 37 мкм. Осциллограммы записи одного из экспериментов, в котором образец имел размеры 0.037 × 4.94 × 15.2 мм, представлены на рис. 2.

Температура измерялась как для графита, так и для гадолиния по световому излучению на длине волны  $\lambda_1 = 856$  нм. Использовался новый оптический пирометр с пятном визирования меньше 1 мм, который калибровался по температурной лампе при 2515 К. Для более высоких температур использовалась формула Планка с учетом известной нормальной спектральной излучательной способности  $\epsilon_{\lambda,n}$ . Для графита экспериментальное значение  $\epsilon_{\lambda,n} = 0.6$  в точке плавления для  $\lambda_2 = 650$  нм (предполагались постоянство  $\epsilon_{\lambda,n}$  во всем интервале температур и равенство при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ). Для расширения интервала регистрируемой температуры (в случае исследования графита) использовался нейтральный поглощающий фильтр НС-7.



**Рис. 2.** Осциллограммы одного из экспериментов с графитом: 1 – напряжение на образце (максимум – 15 кВ), 2 – ток через образец (максимум – 16 кА), 3 – излучение поверхности пластинки графита (высокая чувствительность, 100 мВ), 4 – то же (малая чувствительность, 200 мВ), 5 – засветка после плавления графита (возможно, связанная с образованием трещины в стекле); временная развертка по всему экрану – 4 мкс.

Согласно экспериментальной оценке [6], увеличение объема углерода к моменту окончания плавления сильно зависит от давления: при низком давлении ( $\sim 0.3$  кбар) рост составляет 1.9, при высоком (5.5 кбар) – 1.1 (рис. 3).

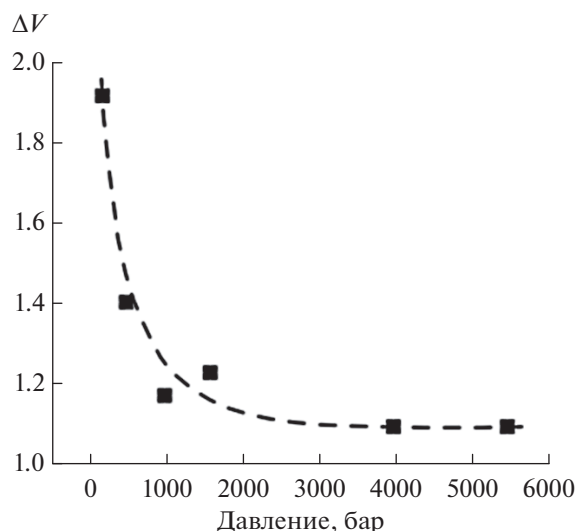
Удельное электросопротивление графита  $\rho(T)$  при плавлении и в жидкой фазе приведено на рис. 4а в относительных единицах, так как не удалось откалибровать установку из-за высокого напряжения на образце  $\sim 15$  кВ. Оценим динамическое давление в этом эксперименте по формулам (1), (2).

Ожидается, что давление углерода будет высоким ( $\Delta V/V \approx 1.1$ ). При увеличении объема за счет роста толщины образца получаем: общий прирост половины толщины образца к моменту окончания плавления составляет  $\Delta a \approx 2.0 \times 10^{-5}$  м; суммарная длительность нагрева до плавления и процесса плавления  $\sim 0.7$  мкс (рис. 2); скорость перемещения границы образца – 29 м/с; динамическое давление, рассчитанное по формуле (1),  $P_d \sim 5$  кбар.

Результаты эксперимента представлены на рис. 4а. Росту температуры на этом рисунке сопутствует рост давления. При этом удельное электрическое сопротивление жидкого углерода (выше  $\sim 6000$  К) остается практически константой до 9000 К.

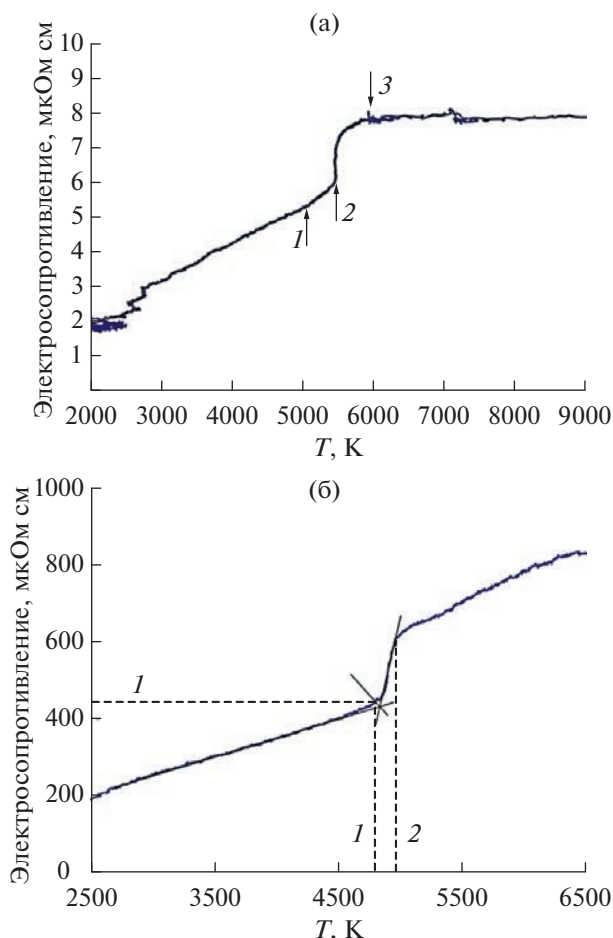
На рис. 4а стрелка 1 отмечает момент ускоренного роста сопротивления, возможно связанного с увеличением давления еще в твердой фазе графита (ранее этот эффект не регистрировался). В работе [11] уже наблюдалось постоянство сопротивления жидкого углерода после плавления при ограничении расширения, т.е. можно утверждать, что справа от стрелки 3 – жидкость.

Опираясь на рис. 4а, давление, возникающее в момент окончания плавления, можно оценить по-другому. Согласно экспериментальной работе [26],



**Рис. 3.** Зависимость расширения углерода при плавлении от давления газовой среды [6].





**Рис. 4.** Зависимости  $\rho(T)$  графита ВОПГ при высоком давлении (а): 1 – ускорение роста электросопротивления перед плавлением, 2 – начало плавления при 5500 К, 3 – предполагаемое завершение плавления; (б) графита НАРГ при давлении менее 1 кбар: 1 – начало плавления при 4800 К, 2 – окончание плавления при 4950 К.

при давлениях не выше 15 кбар уравнение линии плавления графита – прямая с коэффициентом  $dP/dT \approx 8$  бар/К. При относительно низких давлениях (менее 1 кбар) плавление графита начинается и заканчивается при  $T_{пл} \approx 4800\text{--}5000$  К (рис. 4б). В эксперименте (рис. 4а) плавление начинается при 5500 К и заканчивается при 6000 К, т.е., с учетом производной  $dP/dT$ , плавление началось при повышенном давлении  $\sim 4$  кбар и закончилось при еще более высоком давлении  $\sim 8$  кбар, что согласуется с полученной выше оценкой. Далее в жидкой фазе температура образца и, следовательно, давление продолжали расти, но на сопротивлении это не сказывалось.

В другой экспериментальной работе [27] производная на линии плавления графита  $dP/dT \approx 27$  бар/К, что дает давление в ячейке 27 кбар. Таким образом, в момент окончания плавления давление в образце, согласно оценкам, достигает не менее 5–8 кбар, но не более 27 кбар.

На рис. 4б показана зависимость  $\rho(T)$ , полученная в [18] для высокоотожженного пиролитического графита (НАРГ), который отличается от графита НОРГ (ВОПГ) более совершенной структурой и имеет плотность, равную плотности НОРГ ( $2.26 \text{ г/см}^3$ ). После плавления продолжается рост  $\rho$  жидкого углерода с ростом температуры (рис. 4б). Оценим давление в этом эксперименте по формуле (1). Эксперимент выполнен в ячейке из стекла К8 (волновое сопротивление  $z = 1.41 \times 10^7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ ) [23]). Составляющие ячейку две стеклянные пластины имели размеры  $3.5 \times 8 \times 15 \text{ мм}^3$ , образец графита –  $0.026 \times 5 \times 15 \text{ мм}^3$ . Считая, что расширение образца было  $\Delta V/V_0 \approx 1.3$  (рис. 3) при времени нагрева 3.2 мкс, получаем скорость расширения образца 5.3 м/с и динамическое давление  $\sim 0.8$  кбар, что согласуется с рис. 3. При таком давлении жидкий углерод с ростом температуры имеет возможность расширяться и его электросопротивление растет.

**Гадолиний.** Ранее [17] исследовались свойства гадолиния в жидкой фазе при относительно низких давлениях. В [17] оценка выполнялась по сдвигу точки кипения, что дало нижнюю границу давления  $> 10$  бар. Оценим по формуле (1) максимальное давление в экспериментах [17].

Фольга гадолиния толщиной 80 мкм зажималась между сравнительно тонкими пластинами из стекла К8 с размерами  $3.5 \times 8 \times 15 \text{ мм}^3$  и нагревалась от  $T_{пл} \approx 1600$  до 5000 К за 3 мкс. Для стекла К8 –  $z = 1.41 \times 10^7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$  [23], коэффициент объемного расширения жидкого гадолиния  $\approx 6 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  [14], что дает увеличение половины толщины слоя жидкого гадолиния 0.04 мм при нагреве от 1600 до 4000 К на 0.0058 мм. При времени нагрева 3 мкс скорость смещения границы образца составила 1.9 м/с (здесь пренебрегаем расширением образца в твердой фазе из-за его малости) и  $P_d \sim 0.27$  кбар или полное давление с учетом начального статического  $\sim 0.3$  кбар.

В настоящей работе электросопротивление жидкого гадолиния исследовалось в ячейке такой же конструкции, как и в случае углерода, а температура рассчитывалась при величине нормальной излучательной способности Gd для 856 мкм  $\epsilon_{\lambda,n} = 0.38$  [17]. На рис. 5а показана термограмма нагрева образца гадолиния. Гадолиний в виде фольги толщиной 200 мкм был прокатан в холодном состоянии до толщины 100 мкм. Размеры образцов составили  $0.1 \times 3 \times 15 \text{ мм}^3$ . Волновое сопротивление материала ячейки – стекла ТФ5 –  $z = 1.73 \times 10^7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ . Поскольку для оценки давления при импульсном нагреве существенной является скорость нагрева, оценим эту скорость по рис. 5а. Участку максимальной скорости роста температуры соответствует участок максимального роста давления. Выберем интервал времени от 5.0 до 5.3 мкс. При этом температура выросла с 3059 до 3483 К, что вызвало

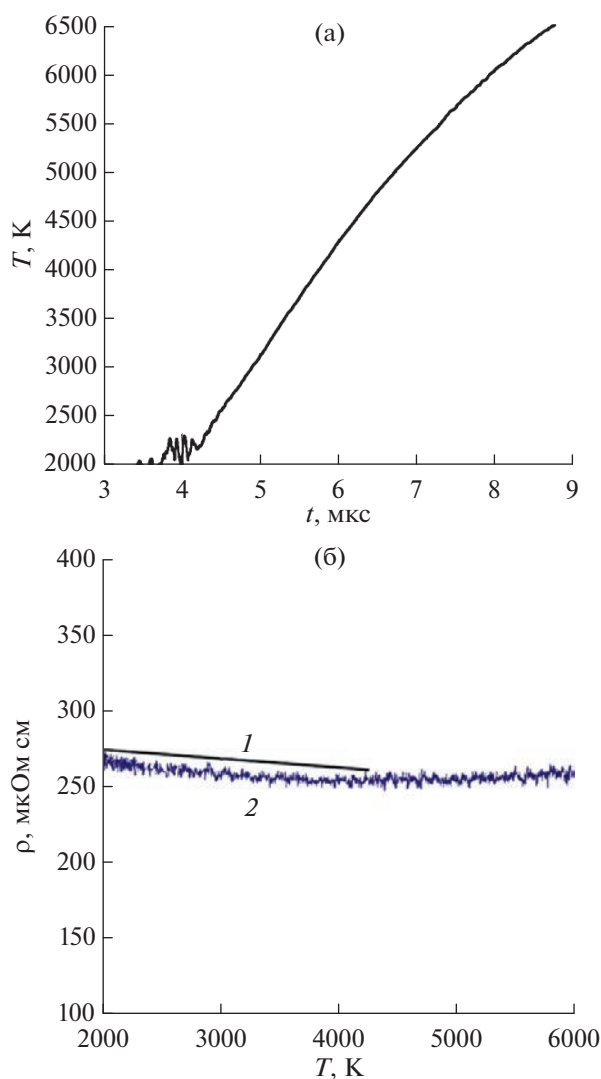


Рис. 5. Термограмма нагрева образца гадолиния при высоком давлении (~1 кбар) (а); (б) зависимость  $\rho(T)$  гадолиния: 1 – данные при малом давлении ~0.3 кбар [17]; 2 – новые данные для гадолиния при более высоком давлении ~1 кбар (оценка).

приращение половины толщины слоя гадолиния на  $1.3 \times 10^{-6}$  м. Скорость перемещения границы образца составила 4.3 м/с и динамическое давление – 0.74 кбар, что дает с учетом начального статического давления полное давление порядка ~1 кбар. Здесь следует отметить, что различие в величинах давлений в экспериментах с углеродом и гадолинием, зажатых в стекле одинаковым способом, зависело от плотности тока в этих материалах. Толщина образцов графита мала (37 мкм), а гадолиния велика (100 мкм), поэтому в первом случае плотность тока – велика, что приводит к быстрому нагреву и расширению. Во втором случае при меньшей плотности тока скорость расширения более низкая, соответственно, давление также ниже.

На рис. 5б представлено удельное электросопротивление  $\rho(T)$ , отнесенное к исходным разме-

рам образцов Gd, для малых давлений (1) и для больших давлений (2).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе представлены результаты исследования относительного удельного электросопротивления  $\rho$  [20] жидкой фазы углерода и гадолиния. Измеренное электросопротивление  $R$  отнесено к исходным размерам образца.

Следуя [21], покажем, что относительное электросопротивление для электронной теории не менее важно, нежели истинное  $\rho^*$  (с учетом расширения). Как известно, в простейшем случае изотропного образца прямоугольного сечения удельное электросопротивление  $\rho^*$  и относительное удельное электросопротивление  $\rho$  связаны соотношением

$$\rho = \rho^* \frac{1}{[1 + \alpha_m (T - T_0)]} = \rho^* \frac{L_{T_0}}{L_T},$$

где  $\alpha_m = (L_T - L_{T_0})/[L_{T_0}(T - T_0)]$  – средний температурный коэффициент линейного расширения для интервала температур  $T_0 - T$ ,  $L_T$ ,  $L_{T_0}$  – длины образца при температурах  $T$ ,  $T_0$ .

В жидкой фазе в рассмотренном импульсном методе нагрева полное число атомов сохраняется при всех температурах, поэтому в рамках теории Друде (вопрос рассмотрен в [21])

$$\rho = \frac{N_a^*}{N_a} \rho^* = \frac{m}{Ze^2 N_a \tau} = \frac{mv_F}{Ze^2 N_a l}, \quad (3)$$

где  $N_a$ ,  $N_a^*$  – исходная концентрация атомов и концентрация атомов при температуре  $T$ ;  $Z$  – число электронов проводимости на один атом;  $m$ ,  $e$ ,  $\tau$  – эффективная масса, заряд и время релаксации (время свободного пробега) электрона;  $v_F$ ,  $l$  – скорость электрона на поверхности Ферми и длина свободного пробега. Из (3) следует, что изменению комплекса  $m/(Z\tau)$ , характеризующего электронную структуру металла, соответствует именно изменение относительного сопротивления, а не “истинного” удельного сопротивления.

**Углерод.** В эксперименте [20] выполнено исследование относительного удельного сопротивления графита при сравнительно низких давлениях ~1 кбар (рис. 4б). При таком давлении с ростом температуры жидкий углерод расширяется и его электросопротивление растет. Обратим внимание на то, что постоянство электросопротивления жидкого углерода в широком диапазоне температур (от 6000 до 9000 К на рис. 4а) наблюдается в условиях ограничения объема жидкого углерода. Такое поведение электросопротивления жидкого углерода напоминает поведение жидкой ртути в условиях ограничения объема (нагрев ртути в кварцевой капиллярной трубке или в трубке из окиси бериллия). Сопротивление жидкой ртути остается константой при нагреве в ограниченном

объеме [28, 29] в условиях, когда одновременно растут температура и давление.

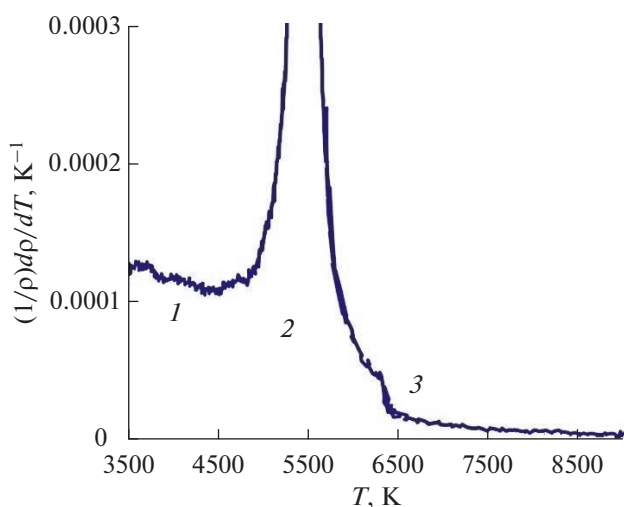
На рис. 6 представлен температурный коэффициент сопротивления (ТКС)  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  углерода, полученный в данном эксперименте.

Заметим, что этот коэффициент стремится к нулю (рис. 6) в диапазоне температур от 6500 до 9000 К. Таким образом, свойства жидкого углерода подобны свойствам жидкой ртути [28, 29] в условиях ограничения объема и роста температуры. В обоих случаях демонстрируются металлические свойства этих двух жидкостей: жидкой ртути и жидкого углерода.

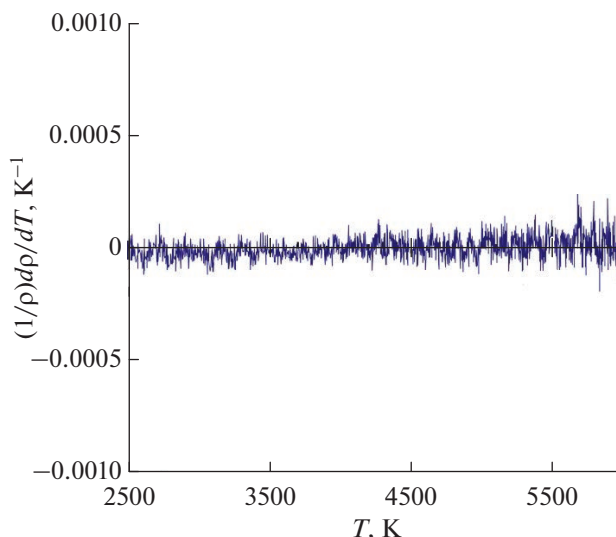
Результат данной работы, в отличие от выводов работы [10], свидетельствует о хорошей проводимости жидкого углерода после плавления. Такое же заключение о металлическом характере электросопротивления жидкого углерода вблизи температуры плавления сделано в [9], что согласуется с измерениями [8, 18] и с результатом настоящей работы.

**Гадолиний.** Всестороннее сжатие гадолиния при комнатной температуре приводит к падению его сопротивления на 19.9% при 30 кбар по данным справочника [23]. Данных о поведении сопротивления жидкого Gd при одновременном росте температуры и давления в литературе авторами не найдено. Можно предположить, что рост температуры для твердой фазы должен приводить к росту сопротивления вследствие увеличения вклада электрон-фононного рассеяния. На подобный вопрос о поведении жидкой фазы под давлением можно ответить с помощью эксперимента.

Известно, что электросопротивление жидких металлов зависит от удельного объема [30–32]. Однако в данном случае не представляется воз-



**Рис. 6.** Зависимость температурного коэффициента электрического сопротивления  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  углерода при высоком давлении (5–27 кбар): 1 – твердое состояние, 2 – плавление, 3 – жидкое состояние.



**Рис. 7.** Температурный коэффициент электросопротивления жидкого гадолиния при повышенном давлении.

можным предсказать влияние роста давления на удельное электросопротивление жидкого гадолиния. Рассмотрим результат настоящего эксперимента. Оказалось (рис. 5б), что при повышенном давлении электросопротивление Gd лежит систематически ниже значений при малом давлении и практически мало изменилось по сравнению с ними. Это смещение лежит в пределах погрешности измерений. Во всяком случае значительного падения электросопротивления жидкого гадолиния под влиянием повышенного давления не наблюдается. Регистрируются только слабое падение электросопротивления в диапазоне измерений температуры от 2000 до 5000 К и слабый подъем при более высоких температурах вплоть до 6000 К (рис. 5б). На рис. 7 представлен ТКС жидкого гадолиния при повышенном давлении, который подтверждает сделанные выводы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В окрестности точки плавления графита высокое давление ~10–30 кбар изменяет температурную зависимость электросопротивления  $\rho$  жидкого углерода по сравнению с такой же зависимостью при давлении ~1 кбар: при низком давлении для жидкого углерода  $d\rho/dT \approx \text{const} > 0$ , при высоком  $d\rho/dT \rightarrow 0$ . При растущем высоком давлении и росте температуры от 6000 до 9000 К электросопротивление жидкого углерода является константой (подобно жидкой ртути, нагреваемой также в ограниченном объеме).

При повышенном давлении ~1 кбар температурная зависимость относительного электросопротивления гадолиния систематически смещена к более низким значениям по сравнению с зависимостью при давлении ~0.3 кбар. Смещение ле-



жит в пределах погрешности измерений. Регистрируются слабое падение электросопротивления Gd в интервале температур 2000–5000 К от 270 до 255 мкОм см и дальнейший слабый рост при увеличении температуры до 6000 К.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-79-30086-П).

Авторы благодарны Ю.Б. Патрикееву (НИИГРАФИТ) за предоставление гадолиния и А.Г. Капильному за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bundy F.P.* Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. № 3. P. 631.
2. *Bundy F.P.* Melting of Graphite at Very High Pressure // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. № 3. P. 618.
3. *Togaya M.* New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances. Ed. by Brazhkin V.V. Kluwer Acad. Publ., 2002. 255 p.
4. *Togaya M.* Electrical Property Changes of Liquid Carbon Under High Pressures // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 215. 012081.
5. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Электросопротивление графита в широкой области конденсированного состояния // *ТВТ.* 1986. Т. 24. № 5. С. 892.
6. *Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.* Изучение процессов кристаллизации и конденсации углерода при давлениях выше 200 бар // 5-я Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии”, ЛАПЛАЗ-2019. Сб. научных трудов. Ч. 1. М.: НИЯУ “МИФИ”, 2019. С. 75.
7. *Коробенко В.Н., Савватимский А.И.* Удельное электросопротивление жидкого углерода // *ТВТ.* 1998. Т. 36. № 5. С. 725.
8. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V.* Measurement of the Specific Heat  $C_V$  and Resistance of Liquid Carbon Close to Isochoric Condition // *Carbon.* 2018. V. 135. P. 260.
9. *Коробенко В.Н.* Экспериментальное исследование свойств жидких металлов и углерода при высоких температурах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2001.
10. *Kondratyev A.M., Korobenko V.N., Rakhel A.D.* Experimental Study of Liquid Carbon // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. V. 28. 265501.
11. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В.* Исследование физических свойств углерода при высоких температурах (по материалам экспериментальных работ) // *УФН.* 2020. Т. 190. № 10. С. 1085.
12. *Савватимский А.И.* Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига, 2014. 257 с.
13. *Savvatimskiy A.I.* Carbon at High Temperatures. Springer Series in Material Science. Springer Cham, 2015. V. 134. 246 p.
14. *Станкус С.В., Басин А.С., Ревенко М.А.* Экспериментальное исследование плотности и теплового расширения гадолиния в интервале температур 293–1850 К // *ТВТ.* 1981. Т. 19. № 2. С. 293.
15. *Алуф А.А., Семянников А.А., Яценко С.П.* Электросопротивление гадолиния, диспрозия, гольмия при высоких температурах // *ТВТ.* 1983. Т. 21. № 4. С. 800.
16. *Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г.* Оптические свойства гадолиния в конденсированном состоянии // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 1. С. 55.
17. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Вальяно Г.Е., Киреева А.Н., Патрикеев Ю.Б.* Электрическое сопротивление жидкого гадолиния (с содержанием углерода 29 ат. %) для температур 2000–4250 К // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 1. С. 148.
18. *Savvatimskiy A., Onufriev S., Kondratyev A.* Capabilities of Pulse Current Heating to Study the Properties of Graphite at Elevated Pressures and at High Temperatures (up to 5000 K) // *Carbon.* 2016. V. 98. P. 534.
19. *Савватимский А.И., Коробенко В.Н.* Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Издат. дом МЭИ, 2012. 216 с.
20. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В.* Метод и техника исследования высокотемпературных свойств проводящих материалов в интересах ядерной энергетики // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2015. Т. 6. № 11–12. С. 622.
21. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Металлы в процессе быстрого нагрева электрическим током большой плотности // *УФН.* 1984. Т. 144. № 2. С. 215.
22. *Korobenko V.N., Rakhel A.D.* Technique for Measuring Thermophysical Properties of Refractory Metals at Supercritical Temperature // *Int. J. Thermophys.* 1999. V. 20. № 4. P. 1257.
23. *Физические величины.* Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
24. *Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Muboyadzhyan S.A.* Investigation of Physical Properties of 0.9ZrN + 0.1ZrO<sub>2</sub> Ceramics at 2000–4500 K by Current Pulse Heating // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. 125554.
25. *Джексон Дж.* Классическая электродинамика. Пер. с англ. Г.В. Воскресенского, Л.С. Соловьёва. М.: Мир, 1965.
26. *Фатеева Н.С., Верещагин Л.Ф., Колотыгин В.С.* Оптический метод определения температуры плавления графита в зависимости от давления от 40 000 атм // *Докл. АН СССР.* 1963. Т. 152. № 2. С. 317.
27. *Gokcen N.A., Chang E.T., Poston T.M., Spencer D.I.* Determination of Graphite–Liquid–Vapor Triple Point by Laser Heating // *High Temperature Sci.* 1976. V. 8. P. 81.
28. *Gubar F., Kikoin I.* The Temperature Dependence of the Resistance of Liquid Metals at Constant Volume // *J. Phys. USSR.* 1945. V. 9. № 1. P. 52. Цит. по: *Кикоин И.К.* Физика и судьба. М.: Наука, 2008. С. 227.
29. *Bradley C.C.* The Resistivity and Thermoelectric Power of Liquid Gallium and Mercury at Constant Volume // *Phil. Mag.* 1963. V. 8. № 93. P. 1535.
30. *Соловьёв А.Н.* О зависимости электрического сопротивления жидких металлов от удельного объема // *ТВТ.* 1963. Т. 1. № 1. С. 45.
31. *Банчила С.Н., Филиппов Л.П.* Изучение электропроводности жидких металлов // *ТВТ.* 1973. Т. 11. № 6. С. 1301.
32. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.

УДК 532.593+536.711

## О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ И ПОРИСТОСТИ НА ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОРИСТОГО ВЕЩЕСТВА

© 2023 г. Р. К. Бельхеева\*

Новосибирский государственный университет (НГУ), Новосибирск, Россия

\*E-mail: rumia@post.nsu.ru; rimbela@academ.org

Поступила в редакцию 26.01.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Изучено влияние пористости и давления на параметры уравнения состояния пористого материала. В модели учитывается наличие газа в порах. Единообразно (в форме уравнения Ми–Грюнайзена с коэффициентом Грюнайзена, зависящим от плотности) представлены уравнения состояния смеси и составляющих как твердой, так и газообразной. Для описания коэффициента Грюнайзена используется логарифмическая зависимость от плотности. Проведены численные расчеты ударно-волнового нагружения и изоэнтропической разгрузки образцов меди различной пористости. Показано, что параметры уравнения состояния, полученные при нормальных условиях, адекватно описывают поведение вещества как при нагружении, так и при разгрузке.

DOI: 10.31857/S0040364423050022

### ВВЕДЕНИЕ

Использование методов ударного обжатия при получении новых материалов с заданными свойствами, динамическом компактировании материалов и др. способствует развитию разделов физики и механики, связанных с изучением явлений, происходящих при интенсивных ударно-волновых нагружениях конденсированных сред. Для описания гидродинамических процессов, происходящих при распространении ударных волн, необходимо знать термодинамические свойства вещества. Теоретическое описание термодинамических свойств конденсированных тел при высоких давлениях и температурах, возникающих при мощных импульсных нагрузках, представляет собой сложную задачу. На практике применяются эмпирические модели, адекватность которых устанавливается сравнением полученных результатов с экспериментальными данными. С помощью ударно-волновых обжатий среды определяется ударная адиабата материала, а дополнительные теоретические соображения позволяют вычислить параметры уравнения состояния. Уравнение состояния играет важную роль в моделировании процессов, происходящих при высокоскоростных нагружениях. Оно несет информацию о свойствах материала и “индивидуализирует” его.

Исследование поведения пористых веществ позволяет получить более информативные сведения о тепловой составляющей уравнения состояния, так как при интенсивных импульсных нагрузках возрастает доля теплового вклада в полное давление и полную энергию вещества. Существует несколько способов описания ударно-волнового воздей-

ствия на пористое вещество. Один из них состоит в том, что процесс нагружения подразделяется на две стадии: сначала при нулевом давлении “затекают” поры (вещество компактируется), а затем происходит сжатие монолита [1]. В [2] предложено рассматривать пористую среду как сплошную среду с уменьшенной средней плотностью, в [3] ударно-волновое нагружение пористой среды представлено как многоступенчатый сложный процесс. Только в небольшом количестве работ этой тематики учитывается содержание газообразного вещества в порах.

Изучению поведения пористых материалов в ударных волнах посвящено большое количество и экспериментальных [4–11], и теоретических [12–15] работ. Современные требования к уравнениям состояния, теоретические и экспериментальные методы исследования термодинамических свойств вещества описаны в [16, 17]. В [18] рассчитываются параметры ударной адиабаты пористого материала с помощью разработанного метода подвижного окна наблюдения на примере меди. Расчеты, уточняющие параметры уравнения состояния с коэффициентом Грюнайзена, зависящим от температуры, для углерода проведены в [19]. В [20] разработана модель уравнения состояния в замкнутом виде функциональной зависимости между давлением, удельным объемом и удельной внутренней энергией для висмута.

В рамках одноконтинуального способа описания смеси взаимодействующих и взаимопроникающих континуумов, находящихся в термодинамическом равновесии, в [21] предложен метод построения уравнения состояния смеси, параметры которого вычисляются по соответствующим пара-

метрам и массовым долям составляющих с помощью одних и тех же формул независимо от величины давления. В [22] предлагается логарифмическая зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности, позволяющая адекватно учитывать поведение коэффициента Грюнайзена как для сплошных, так и для сильнопористых веществ, и приводится уравнение, связывающее коэффициенты Грюнайзена смеси и компонентов. В [21, 22] все параметры уравнения состояния вычисляются для каждого значения давления. Настоящая работа посвящена изучению того, насколько сильно эти параметры зависят от текущего давления и начальной пористости.

### МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ

В данном исследовании пористое вещество рассматривается как гетерогенная среда, поры в которой заполнены воздухом. Поры считаются замкнутыми и изолированными, так что газообразная составляющая не просачивается из системы твердое вещество–воздух, также не учитывается испарение твердого вещества и увеличение концентрации газообразного вещества под действием ударной волны. Под пористостью  $m$  понимается отношение плотности монолита к плотности пористого вещества. Для описания поведения пористых веществ используется модель взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов, принципы построения которой изложены в работе [23].

Предполагая, что многокомпонентная смесь находится в состоянии локального термодинамического равновесия, ее движение можно описать как движение одного континуума с уравнением состояния, учитывающим свойства компонентов смеси и их массовые доли. При термодинамическом равновесии смеси выполняются условия  $P_i = P$ ,  $T_i = T$ ,  $u_i = u$ , где  $P_i$ ,  $T_i$ ,  $u_i$  – давление, температура и массовая скорость компонента  $i$  соответственно;  $P$ ,  $T$ ,  $u$  – давление, температура и массовая скорость смеси. Совпадение скоростей в составляющих смеси обусловлено тем, что силы взаимодействия настолько велики, что их несовпадением можно пренебречь. Совпадение температур обусловлено высокой интенсивностью теплообмена между компонентами. Термодинамические свойства смеси определяются свойствами составляющих ее компонентов. Считается, что свойства компонентов простых смесей не меняются и задаются уравнениями состояния этих веществ в свободном состоянии. Предполагается, что компоненты смеси представляют собой двухпараметрические среды, т.е. термодинамические функции каждой составляющей зависят от двух термодинамических параметров: истинной плотности  $\rho_{ii}$  (массы  $i$ -й составляющей в единице ее объема) и температуры.

В механике гетерогенных сред каждая составляющая занимает только часть объема смеси, и для простых  $N$  компонентных смесей (не образующих

связей в атомарном масштабе) выполняется условие аддитивности по объемам компонентов

$$V = \sum_{i=1}^N V_i,$$

где  $V$  – объем смеси,  $V_i$  – объем составляющей. Из выражения для объема смеси можно получить выражение для плотности многокомпонентной смеси в виде

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\rho_{ii}}, \quad (1)$$

где  $x_i$  – массовые доли компонентов.

Как для каждого компонента, так и для смеси использовалось уравнение состояния в форме уравнения Ми–Грюнайзена:

$$P = P_X + P_T, \quad (2)$$

где  $P_X = A \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right]$  – упругая составляющая давления, описываемая уравнением типа уравнения Тета;  $P_T = \gamma \rho E_{Th}$  – тепловая составляющая давления;  $\rho$  – плотность среды;  $\rho_0$  – параметр уравнения состояния (в случае конденсированного вещества это его плотность при нормальных условиях);  $A$ ,  $n$  – константы, характеризующие вещество;  $\gamma$  – коэффициент Грюнайзена;  $E_{Th}$  – тепловая энергия.

Параметр  $A$  вычисляется по формуле  $A = \frac{c_0^2 \rho_0}{n}$ , где  $c_0$  – объемная скорость звука при нормальных условиях. Использование уравнения состояния вида (2) для воздуха показано в [24].

Внутренняя энергия также представляется в виде суммы двух составляющих:

$$E = E_X + E_T. \quad (3)$$

Здесь упругая часть энергии сжатия  $E_X$  связана с упругой составляющей давления зависимостью

$$E_X = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{P_X}{\rho^2} d\rho.$$

Тепловая часть внутренней энергии задается соотношением  $E_T = c_v (T - T_0)$  где  $c_v$  – удельная теплоемкость,  $T$  – температура,  $T_0$  – начальная температура. Удельная теплоемкость смеси задается выражением  $c_v = \sum_{i=1}^N x_i c_{vi}$  где  $c_{vi}$  – удельные теплоемкости компонентов. Это соотношение получено с учетом предположения об аддитивности внутренней энергии смеси по массам составляющих. Уравнение для внутренней энергии (3) нормировано таким образом, чтобы при нормальных условиях ( $\rho = \rho_0$ ,  $T = T_0$ ) внутренняя энергия  $E_0$  была равна нулю  $E_0 = 0$ .

Зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности задана соотношением

$$\gamma = \gamma_0 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\ln \frac{\rho}{\rho_0}}$$

Использование функции  $\ln \frac{\rho}{\rho_0}$  в показателе обобщает модель коэффициента Грюнайзена, приведенную в [22], поскольку знак логарифма зависит от величины аргумента. Кроме того, показатель степени изменяется с изменением плотности.

В этом случае уравнение состояния (2) принимает вид

$$P = A \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right] + \gamma_0 \rho \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\ln \frac{\rho}{\rho_0}} c_v (T - T_0). \quad (4)$$

Уравнение состояния (4) нормировано таким образом, чтобы при нормальных условиях ( $\rho = \rho_0$ ,  $T = T_0$ ) давление было равно нулю  $P = 0$ . Такое приближение возможно, поскольку давление в ударной волне много больше атмосферного давления.

Подставив в (1) истинные плотности  $\rho_{ii}$ , выраженные из уравнений вида (4), и представив эти функции в виде рядов Тейлора, получаем соотношения, позволяющие выражать параметры уравнения состояния пористого вещества  $A$ ,  $\rho_0$ ,  $n$ ,  $\gamma_0$  через соответствующие параметры и массовые доли компонентов.

Пусть  $A_1 < \dots < A_N$ . Вводя обозначения

$$\begin{aligned} R_1 &= \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\rho_{ii0}} \left( \frac{A_i}{P + kA_N} \right)^{1/n_i}, \\ R_2 &= \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\rho_{ii0}} \left( \frac{A_i}{P + kA_N} \right)^{1/n_i} \frac{kA_N - A_i}{n_i}, \\ R_3 &= \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\rho_{ii0}} \left( \frac{A_i}{P + kA_N} \right)^{1/n_i} (n_i + 1) \left( \frac{kA_N - A_i}{n_i} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

выражения для определения параметров уравнения состояния смеси  $A$ ,  $\rho_0$ ,  $n$ ,  $\gamma_0$  запишем в виде

$$n = \frac{R_1 R_3}{R_2} - 1, \quad A = kA_N - \frac{n R_2}{R_1},$$

$$\rho_0 = \frac{1}{R_1} \left( \frac{A}{P + kA_N} \right)^{1/n}, \quad \gamma_0 = \frac{n}{c_v} (\rho_0 B_1)^{\ln(\rho_0 B_1)} B_2,$$

$$B_1 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\rho_{ii0}} \left( \frac{A_i}{P + kA_N} \right)^{1/n_i},$$

$$B_2 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_{i0} c_{vi}}{n_i} \left( \frac{P + kA_N}{A_i} \right)^{\frac{1}{n_i} \ln \frac{A_i}{P + kA_N}}.$$

В [21] показано, что значение  $k = 2$  гарантирует выполнение условия сходимости.

Таким образом, получена модель уравнения состояния смеси, параметры которой задаются с

помощью термодинамических параметров и массовых концентраций компонентов соотношениями (5) и параметром  $k$ . Согласно этой модели, параметры уравнения состояния смеси вычисляются с помощью одних и тех же выражений при любых значениях давления. Полученное уравнение состояния смеси удовлетворяет всем требованиям, сформулированным в [25].

### СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Для выяснения вопроса о том, насколько сильно параметры уравнения состояния, вычисляемые с помощью соотношений (5), зависят от текущего давления  $P$ , проведены две серии расчетов ударно-волнового нагружения образцов пористой меди: с параметрами, зависящими от давления, и параметрами, вычисленными при  $P = 0$ .

В случае, когда среда перед фронтом прямой ударной волны покоится и давление в невозмущенной среде равно нулю, уравнения Гюгоню для равновесной смеси имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_{00} D &= \rho(D - u), \\ P &= \rho_{00} Du, \quad E - E_0 = \frac{P}{2} \left( \frac{1}{\rho_{00}} - \frac{1}{\rho} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\rho_{00}$ ,  $E_0$  – соответственно плотность и внутренняя энергия единицы массы смеси перед фронтом ударной волны;  $u$ ,  $P$ ,  $E$  – массовая скорость, давление и удельная внутренняя энергия среды за фронтом ударной волны;  $D$  – скорость фронта ударной волны. Добавление к соотношениям (6) уравнений состояния среды (2), (3) с параметрами, определяемыми соотношениями (5), приводит к системе уравнений для неизвестных  $u$ ,  $D$ ,  $P$ ,  $E$ ,  $\rho$ . Задавая значение массовой скорости среды за фронтом ударной волны, из этой системы уравнений можно определить значения всех искомым величин.

Одним из методов определения уравнения состояния вещества является метод ударно-волновых обжатий материала, в результате чего устанавливаются параметры уравнения состояния вещества при высоких давлениях. В ходе анализа ударных адиабат для сплошной и пористой меди получены и использованы при проведении расчетов для всех значений пористости медного образца одни и те же параметры уравнения состояния компонентов, которые указаны в таблице.

Для изучения зависимости параметров уравнения состояния от давления и пористости введены обозначения

$$dA = \frac{|A^0 - A|}{A^0}, \quad dn = \frac{|n^0 - n|}{n^0}, \quad d\rho_0 = \frac{|\rho^0 - \rho_0|}{\rho^0},$$

где  $A$ ,  $n$ ,  $\rho_0$  – параметры уравнения состояния, вычисленные по формулам (5) при давлениях нагружения  $P$ , а  $A^0$ ,  $n^0$ ,  $\rho^0$  – при  $P = 0$ . На рис. 1 параллельно проводится сравнение влияния пористо-

Параметры уравнений состояния воздуха и меди

Вещество	$\rho_{i0}$ , кг/м <sup>3</sup>	$A_i$ , Па	$n_i$	$c_{vi}$ , кДж/(кг К)	$\gamma_{i0}$
Воздух	1.3	$0.695 \times 10^{-3}$	2.20	0.718	0.16
Медь	$8.93 \times 10^3$	$329.5 \times 10^8$	4.25	0.382	2.00

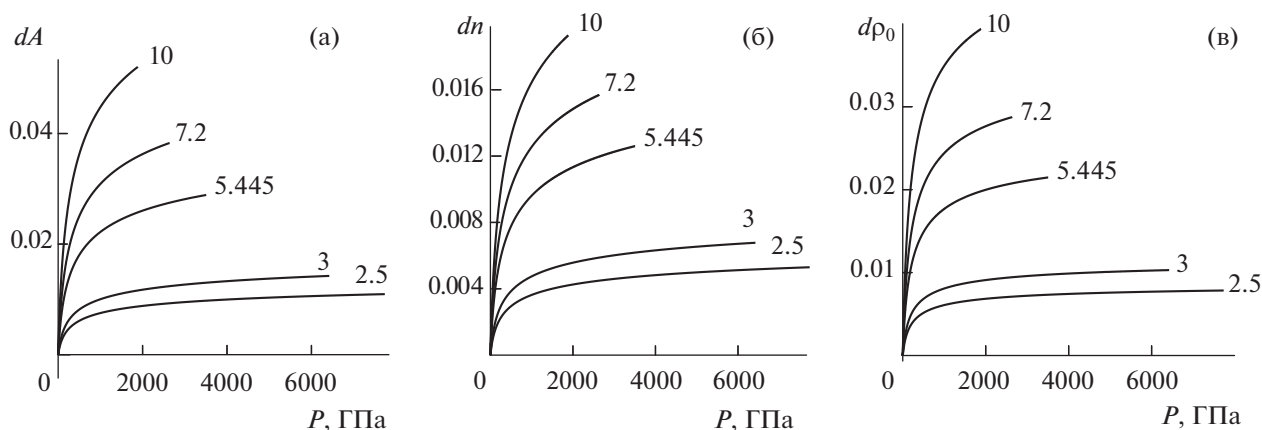


Рис. 1. Зависимости относительных погрешностей коэффициента сжимаемости (а), показателя сжимаемости (б), начальной плотности (в) от пористости и давления.

сти и давления на относительные погрешности характеристик уравнения состояния пористой меди при ударно-волновом нагружении.

Рядом с кривыми проставлены значения соответствующих пористостей. С увеличением пористости относительные погрешности параметров увеличиваются, но эти погрешности малы и не превосходят 5%.

В ударно-волновых экспериментах наиболее надежно и точно измеряются кинематические характеристики ударных волн сжатия: скорость ударной волны  $D$  и массовая скорость вещества за фронтом ударной волны  $u$  относительно скорости вещества перед волной. С целью верификации предлагаемой модели уравнения состояния смеси для описания поведения пористого материала при ударно-волновом нагружении на рис. 2 приведен результат сравнения в координатах  $u-D$  ударных адиабат, рассчитанных в двух приближениях. Совпадение двух групп кривых и хорошее описание экспериментальных данных убедительно показывают, что нет необходимости вычислять значения параметров уравнения состояния для каждого значения давления на ударной адиабате. Достаточно вычислить эти значения при давлении  $P = 0$  для заданной пористости и использовать их при любых значениях давления нагружения  $P$ .

Для полного представления о том, как текущее давление и начальная пористость образца влияют на параметры уравнения состояния пористых материалов, изучается поведение пористых образцов при изоэнтропической разгрузке из конечного со-

стояния материала, подвергнутого ударно-волновому сжатию. С этой целью приведем выражения для изоэнтропы разгрузки и скорости звука в рассматриваемом веществе.

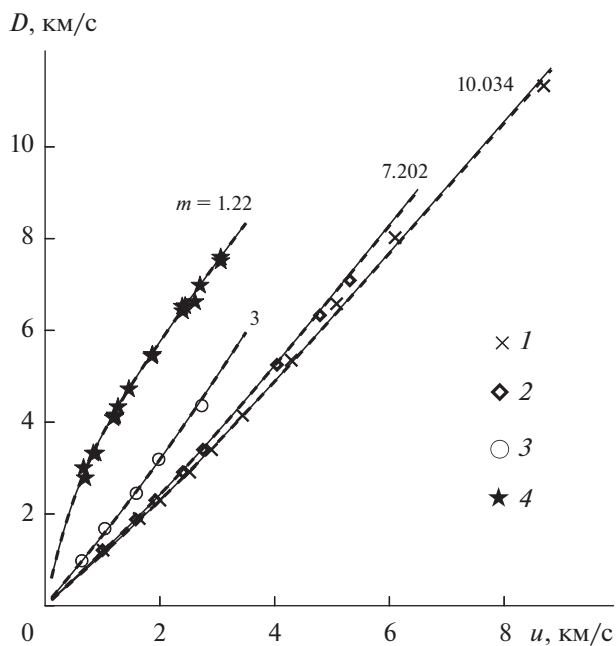


Рис. 2. Ударные адиабаты для пористых образцов меди в координатах  $u - D$ , экспериментальные данные: 1, 2 – [26]; 3 – [27]; 4 – [28]; сплошные линии – при переменных параметрах уравнения состояния вычислены по формулам (5) при давлениях нагружения  $P$ ; штриховые – при  $P = 0$ .

Используя основное уравнение термодинамики

$$dS = dE/T + Pd v/T,$$

после преобразований получаем уравнение изоэнтропы разгрузки

$$\ln \left( \frac{c_v(T - T_0)}{c_{v_{in}}(T_{in} - T_0)} \right) = - \int_{v_{in}}^v \frac{\gamma(v)}{v} dv.$$

Здесь  $S$  – энтропия,  $v$  – удельный объем, индекс  $in$  относится к исходному состоянию, в котором энтропия  $S = S_{in}$ .

Интеграл  $\int_{v_{in}}^v \frac{\gamma(v)}{v} dv$  вычисляется путем замены переменной интегрирования  $t = \ln \frac{v}{v_0}$  и представления подынтегрального выражения в виде ряда Тейлора.

В предположении постоянства удельной теплоемкости  $c_v = c_{v_{in}}$  получено следующее выражение, связывающее температуру и плотность на изоэнтропе разгрузки:

$$\frac{(T - T_0)}{(T_{in} - T_0)} = e^{-\gamma_0 \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{n!(2n+1)!} \left[ \left( \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2n+1} - \left( \ln \frac{\rho_0}{\rho_{in}} \right)^{2n+1} \right] \right]}. \quad (7)$$

Вычислив производную полного давления по плотности при постоянной энтропии и используя соотношение (7), получаем выражение для вычисления скорости звука

$$C_s^2 = \frac{1}{\rho} \left[ n(P_X + A) + \left( \gamma + 1 + 2 \ln \frac{\rho_0}{\rho} \right) P_T \right].$$

На рис. 3 приведен результат сравнения зависимости скорости звука в координатах  $u-C_s$ , где  $C_s$  – скорость звука в образце, подвергнутом ударно-волновому нагружению и последующей разгрузке до нулевых давлений, также рассчитанных в двух описанных выше приближениях. Рядом с кривыми проставлены соответствующие значения пористостей  $m$  исходного материала.

Рис. 4 демонстрирует результаты сравнения в координатах  $\rho-P$  расчетных (1–4) и экспериментальных ударных адиабат пористых образцов меди, рассчитанных в двух описанных выше приближениях. Так же как и для  $u-D$ -адиабат, расчетные кривые, описывающие ударно-волновое нагружение, совпадают для обоих приближений и показывают хорошее соответствие экспериментальных данных. Начальные точки для изоэнтроп разгрузки (они же конечные точки на ударных адиабатах) выбраны так, чтобы были охвачены точки экспериментов. На рис. 3, 4 проводится соответственно сравнение только расчетных скоростей звука и изоэнтроп разгрузки из конечного нагруженного состояния по двум описанным выше приближениям уравнения состояния. Изоэнтропы разгрузки хорошо описывают экспериментальные данные.

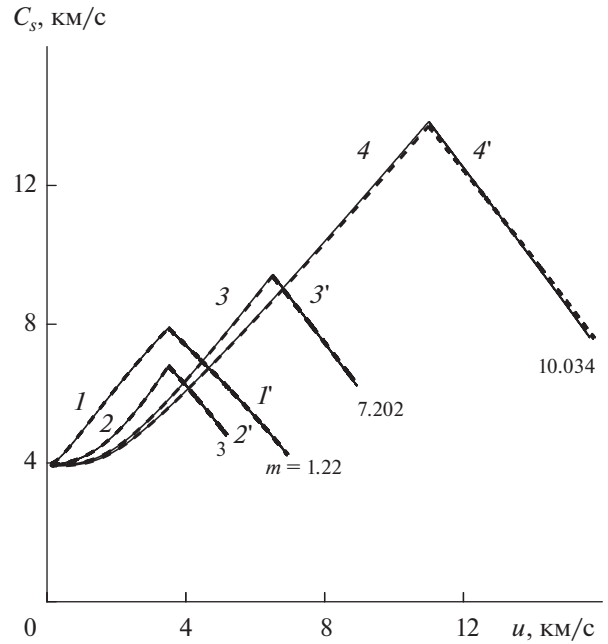


Рис. 3. Скорости звука на ударных адиабатах и изоэнтропах разгрузки для образцов меди различной пористости: 1–4 – ударные адиабаты; 1'–4' – изоэнтропы разгрузки; сплошные линии – при переменных параметрах уравнения состояния; штриховые – при постоянных.

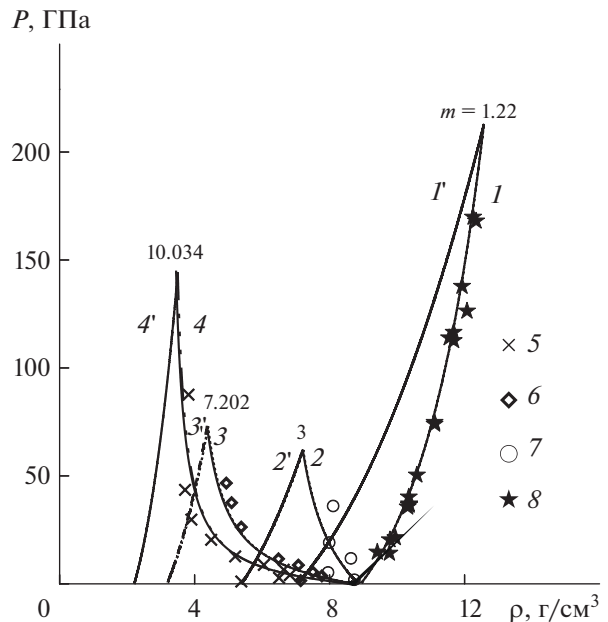
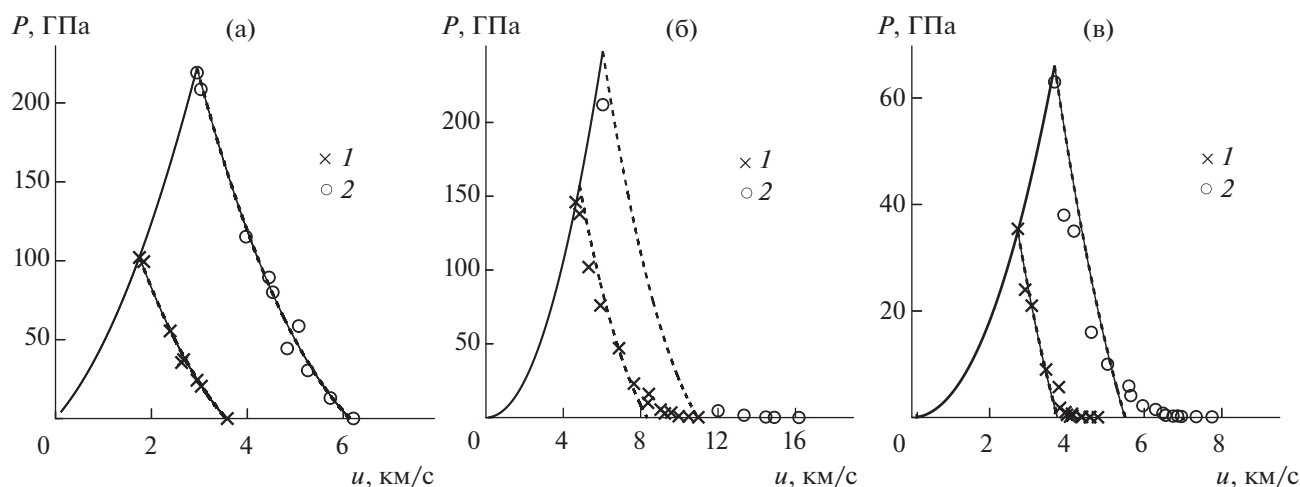


Рис. 4. Ударные адиабаты (1–4) и изоэнтропы разгрузки (1'–4') в координатах  $\rho-P$  для образцов меди различной пористости; экспериментальные данные: 5, 6 – [26]; 7 – [27]; 8 – [28].

На рис. 5 представлены результаты расчетов по двум сравниваемым моделям уравнения состояния ударных адиабат и изоэнтроп разгрузки для образцов меди различной пористости. Кривые, проведенные пунктирными и сплошными лини-



**Рис. 5.** Ударные адиабаты (сплошные кривые) и изоэнтропы разгрузки (штриховые) в координатах  $u$ – $P$  для сплошных образцов меди (а), образцов меди пористости  $m = 2.414$  (б) и  $m = 3.0$  (в); (а): 1 – экспериментальные данные [29] из начальной точки  $u = 1.75$  км/с,  $P = 102$  ГПа; 2 – 2.95, 209; (б): 1 – [30],  $u = 4.84$  км/с,  $P = 138$  ГПа; 2 – 6.04, 212; (в) 1 –  $u = 2.73$  км/с,  $P = 35$  ГПа; 2 – 3.68, 63.

ями, практически не отличаются, и оба типа кривых хорошо описывают результаты экспериментов. Это говорит о применимости модели уравнения состояния, параметры которого вычислены при  $P = 0$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что параметры уравнения состояния для описания поведения пористых материалов, полученные с помощью модели, предложенной в [19], незначительно зависят от давления. Отличие параметров, вычисленных по формулам (5) при давлениях нагружения  $P$  и при давлении  $P = 0$ , не превышает ошибки экспериментов, причем это отличие тем больше, чем больше начальная пористость материала. Сравнение результатов проведенных в данной работе расчетов для образцов меди с различной начальной пористостью от  $m = 1.22$  до  $m = 10.034$  показало, что наибольшее отличие относительной погрешности параметров не превышает 5% при начальной пористости  $m = 10.034$ . Пренебрежимо малое отличие двух групп ударных адиабат и изоэнтроп разрежения дает основание для использования во всем диапазоне давлений параметров уравнения состояния, вычисленных при значении давления  $P = 0$  для заданной пористости.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 632 с.
2. Зельдович Я.Б. Об исследовании уравнения состояния с помощью механических измерений // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 1577.
3. Болховитинов Л.Г. Особенности ударного сжатия пористых сред // Докл. I Всесоюз. симпоз. по импульсным давлениям. М.: ВНИИФТРИ, 1974. Т. 1. С. 71.
4. Фунтиков А.И. Ударное сжатие пористого урана // ТВТ. 1998. Т. 36. № 3. С. 406.
5. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Медведев А.Б. Сжатие титана в ударных волнах // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 881.
6. Гударенко Л.Ф., Гущина О.Н., Жерноклетов М.В., Медведев А.Б., Симаков Г.В. Ударное сжатие и изоэнтропическое расширение пористых образцов вольфрама, никеля и олова // ТВТ. 2000. Т. 38. № 3. С. 437.
7. Трунин Р.Ф., Панов Н.В. Ударное сжатие пористой меди при мегабарных давлениях // ТВТ. 2000. Т. 38. № 5. С. 754.
8. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Панов Н.В. Ударное сжатие пористого алюминия и никеля при мегабарных давлениях // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 430.
9. Баженова Т.В., Голуб В.В., Мирова О.А., Котельников А.Л., Ленкевич Д.А. Ослабление действия отраженной ударной волны при взрыве внутри объема со стенками из гранулированного материала // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 476.
10. Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутолов Ю.Н., Фортвов В.Е., Хищенко К.В. Ударная сжимаемость и уравнение состояния полиамида // Письма ЖЭТФ. 1993. Т. 58. № 8. С. 640.
11. Милявский В.В. Эмпирическая формула для оценки параметров ударного сжатия пористого вещества // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 232.
12. Чарахчьян А.А., Ломоносов И.В., Милявский В.В., Фортвов В.Е., Фролова А.А., Хищенко К.В., Шуршалов Л.В. О сходящихся ударных волнах в пористых средах // Письма ЖЭТФ. 2004. Т. 30. № 1. С. 72.
13. Charakhch'yan A.A., Khishchenko K.V., Fortov V.E., Frolova A.A., Milyavskiy V.V., Shurshalov L.V. Shock Compression of Some Porous Media in Conical Targets: Numerical Study // Shock Waves. 2011. V. 21. № 1. P. 35.
14. Khishchenko K.V., Charakhch'yan A.A., Fortov V.E., Frolova A.A., Milyavskiy V.V., Shurshalov L.V. Hydrodynamic Simulation of Converging Shock Waves in Porous Conical Samples Enclosed within Solid Targets // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 5. P. 053501.



15. *Кинеловский С.А., Маевский К.К.* Модель поведения алюминия и смесей на его основе при ударно-волновом воздействии // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 843.
16. *Ломоносов И.В., Фортova С.В.* Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
17. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Niobium at High Pressures // *Mathematica Montisnigri*. 2020. V. 47. P. 119.
18. *Мурзов С.А., Паршиков А.Н., Дьячков С.А., Егорова М.С., Медин С.А., Жаховский В.В.* Моделирование стационарных ударных волн в пористой меди методом сглаженных частиц (SPH) // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 221.
19. *Маевский К.К.* Численное моделирование термодинамических параметров углерода // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 701.
20. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Bismuth at High Energy Densities // *Energies*. 2022. V. 15. № 19. P. 7067.
21. *Бельхеева Р.К.* Уравнение состояния сильнопористого вещества // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 367.
22. *Бельхеева Р.К.* Модель коэффициента Грюнайзена для широкого диапазона плотностей на примере меди // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 514.
23. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
24. *Бельхеева Р.К.* Построение уравнения состояния пористой смеси конденсированных компонентов // ПМТФ. 2012. Т. 53. № 4. С. 3.
25. *Валько В.В., Ломоносов И.В., Острик А.В., Фортov В.Е., Хищенко К.В.* Широкодиапазонные уравнения состояния конструкционных материалов. В кн.: Физика ядерного взрыва: В 5 т. Т. 2. Действие взрыва. М.: Физматлит, 2010. С. 140.
26. *Грязнов Б.К., Жерноклетов М.В., Иосилевский И.Л. и др.* Ударно-волновое сжатие сильнонеидеальной плазмы металлов и ее термодинамика // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. Вып. 4(10). С. 1242.
27. *Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Сутулов Ю.Н. и др.* Сжимаемость пористых металлов в ударных волнах // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. Вып. 3. С. 1024.
28. *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.
29. *Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Сутулов Ю.Н.* Адиабаты пористых образцов и изэнтропы расширения сплошной меди // ПМТФ. 1984. № 1. С. 119.
30. *Альтиулер Л.В., Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Леонтьев А.А., Фортov В.Е.* Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 2. С. 741.



УДК 536.652

## РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ. ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ

© 2023 г. А. Г. Кузмишев, М. А. Шебзухова\*, К. Ч. Бжихатлов

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, Россия

\*E-mail: sh-madina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В рамках термодинамической теории фазовых равновесий в дисперсных системах получены размерные зависимости скачков энтропии и теплоты плавления частиц (в том числе нанометрового диапазона) при строгом и последовательном учете поверхностных явлений при подходе с разделяющими поверхностями. Рассмотрение проведено при учете размерных зависимостей молярного объема, температуры плавления и межфазного натяжения. По полученным соотношениям выполнены расчеты для сферических наночастиц натрия и олова. Из них следует уменьшение энтропии и теплоты плавления с уменьшением размера наночастиц. Результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными и расчетными данными.

DOI: 10.31857/S0040364423050095

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводятся исследования по установлению размерных зависимостей физико-химических характеристик наночастиц и наносистем. Особый интерес возник к атомным и молекулярным процессам, которые происходят в дисперсных частицах или высокодисперсных системах, где структурные элементы, т.е. фазы имеют размеры до 100 нм. На сегодня наиболее изученными являются размерные зависимости температуры фазового перехода и температуры плавления наночастиц. Так, к настоящему времени предложено достаточно много уравнений зависимости температуры плавления наночастиц, которые получены в рамках термодинамики, электронной теории и квантовомеханических представлений. Здесь не приводится обзора работ, посвященных исследованиям температуры плавления, так как целью данной работы является рассмотрение влияния размера на другие важнейшие характеристики фазового перехода, а именно, на калорические величины, к которым относятся скачки энтропии и теплоты плавления.

Анализ литературы показывает, что изучению зависимости энтропии плавления от размера посвящено заметно меньшее число работ по сравнению с другими теплофизическими характеристиками. Ряд авторов обращались к размерной зависимости энтропии плавления в связи с изучением влияния размера на теплоту фазового перехода. В [1] очень коротко затрагивается поведение энтропии канонического и микроскопического ансамбля.

В работах [2–4] для энтропии плавления  $S_{\alpha\beta}$  предложено выражение

$$\frac{S_{\alpha\beta}(D)}{S_{\alpha\beta}} = 1 - \left( \frac{D}{D_0} - 1 \right)^{-1},$$

где  $D$  – диаметр частицы,  $D_0 = 6h$ ,  $h$  – атомный диаметр. В [4] приводится еще одно выражение для энтропии плавления в виде

$$\frac{S_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\beta\infty}} = 1 + \frac{3R}{2S_{\alpha\beta\infty}} \ln \frac{T}{T_m},$$

$$\frac{T}{T_m} = 1 - 2(1-q) \frac{D_0}{D + D_0},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $q$  – отношения координационных чисел поверхности и объема;  $D_0$  – диаметр, при котором все атомы расположены на поверхности наночастицы. Величина  $D_0$  в [4] трактуется и рассчитывается иначе по сравнению с работами [2, 3]. В отечественных работах [5, 6] величина  $2D_0$  трактуется как минимальный размер частицы, при котором отсутствуют структурные различия между твердым телом и жидкостью. При этом  $D_0$  соответствует размеру, при котором различия энтальпии и энтропии макроскопической фазы и дисперсной частицы равны нулю [5]. В [6] вместо  $D_0$  используется радиус частицы  $D_0$ , при котором ее свойства не отличаются от свойств массивного материала.

В работе [7] предложена методика расчета размерной зависимости ряда свойств твердых наночастиц, среди которых есть и энтропия плавления.

ния. Авторы [7] вводят параметр, характеризующий форму частицы в виде  $x = S_1/S$ , где  $S = 4\pi R^2$  – площадь поверхности наночастицы сферической формы радиусом  $R$ ,  $S_1$  – площадь наночастицы несферической формы с тем же объемом, при котором она имела бы сферическую форму радиусом  $r$ . Другим параметром, фигурирующим в теории, является релаксационный фактор  $\gamma$  со значениями в интервале от 0 до 1, который характеризует соотношение чисел связей атома на поверхности и в объеме образца.

Для расчета энтропии плавления наночастицы авторы [7] исходят из известного выражения для вибрационной энтропии плавления массивных образцов, взятого из работы [8]. Формула записывается для наночастицы сферической формы в виде [8]

$$\Delta S_c(r) = \frac{3}{2} R \ln \left( \frac{T_m(r)}{c} \right),$$

где  $c$  – постоянная,  $T_m$  – температура плавления наночастицы. Тогда для энтропии плавления получается выражение [7]

$$\Delta S_{\alpha\beta}(r) = S_{\alpha\beta\infty} + \frac{3}{2} R \ln \left( \frac{T_{\text{пл}}(r)}{T_\infty} \right). \quad (1)$$

Для выражения под логарифмом в правой части (1) используется зависимость

$$T(r) = T_\infty \left( 1 - \gamma \frac{N}{n} \right),$$

где  $N/n$  – отношение количества поверхностных атомов к общему количеству атомов в наночастице. Для данного отношения в [7] приводятся выражения для случаев сферической, тетрагональной, гексагональной и октаэдрической форм частиц. Значения  $N$  и  $n$  для ряда металлов и соединений приводятся в [9] и используются в [7] для расчетов искомой размерной зависимости энтропии плавления. Необходимо отметить, что во всех случаях энтропия плавления монотонно уменьшается с уменьшением размера наночастицы.

В [10] для предсказания влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления предложена модифицированная формула на основе модели Кумара и Шармы [11]. Авторами [10] получены следующие формулы:

$$S_{mn} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln \left( 1 - \frac{2d}{\eta D} \right),$$

$$H_{mn} = H_{mb} + \frac{3RT_{mb}}{2} \left[ \ln \left( 1 - \frac{2d}{\eta D} \right) \right] \left( 1 - \frac{2d}{\eta D} \right).$$

Здесь  $S_{mn}$ ,  $H_{mn}$  – соответственно энтропия и энтальпия плавления наночастиц;  $S_{mb}$ ,  $H_{mb}$  – аналогичные величины для массивных кристаллов,  $D$  – размер наночастицы,  $\eta$  – фактор атомной упаковки соответствующей кристаллической структу-

ры,  $d$  – атомный диаметр. Расчеты выполнены для частиц олова, серебра, меди и индия. Значения энтропии и энтальпии плавления снижаются по мере уменьшения размера нанокристаллов. Получено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными.

В отечественной школе физиков хотелось бы отметить группу профессора В.М. Самсонова, которая активно занимается данной проблемой [12–14]. Так, в работе [12] на основе температурной зависимости внутренней энергии получены размерные зависимости теплоты плавления нанокластеров Cu, Au, Al и Co в рамках метода Монте-Карло. При этом взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта. Показано, что теплота плавления снижается с уменьшением размера наночастицы.

Настоящая работа является продолжением исследований размерных зависимостей теплофизических свойств наночастиц [15]. Она посвящена рассмотрению размерной зависимости скачков энтропии и теплоты при плавлении дисперсных частиц, в том числе нанометрового диапазона, в рамках современной термодинамической теории фазовых равновесий в дисперсных системах при строгом и последовательном учете поверхностных явлений в рамках подхода с разделяющими поверхностями. Данный подход особенно важен в случаях, когда дисперсная частица и дисперсионная среда способны к взаимному фазовому превращению. При этом метод разделяющей поверхности позволяет строго сформулировать задачу и проследить всю область состояний малого объекта. Также удастся корректно учесть капиллярные эффекты, имеющие место при дроблении фаз. К ним относится объемно-поверхностный процесс, в результате которого все большая часть системы переходит в состояние поверхностного слоя. Другой капиллярный эффект, который имеет место при диспергировании фаз, приводит к изменению состояния поверхностного слоя и объемных фаз, а также к изменению условий равновесия между ними. Еще один эффект при диспергировании, который надо принимать во внимание, связан с изменениями и взаимозависимостями поверхностных слоев. Все эти эффекты учитываются в рамках представлений о разделяющей поверхности.

#### РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОСТОЯНСТВЕ ДАВЛЕНИЯ В МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Зависимости энтропии и теплоты плавления от размера в однокомпонентной системе можно наблюдать при различных физических условиях, таких как постоянство давления в одной из фаз, постоянство температуры или размера дисперсной частицы, диспергированной в матрице, и т.д.

[16]. Рассмотрим размерную зависимость скачка энтропии при  $\alpha$ - $\beta$ -фазовом переходе при условии постоянства давления в макроскопической фазе. При этом данная однокомпонентная система, состоящая из твердой частицы сферической формы ( $\alpha$ -фаза) и макроскопической жидкой  $\beta$ -фазы, находится в равновесном состоянии. В качестве разделяющей поверхности выбрана в пределах переходного слоя между фазами поверхность натяжения  $r$ , положение которой определяется условием  $(d\sigma/dr) = 0$ . В таком случае поверхностное натяжение равно работе образования единицы поверхности. Соотношения, которые связывают основные параметры состояния в данной системе, имеют вид [17]

$$\omega d\sigma + (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)})dT + (\nu^{(\alpha)} - \bar{\alpha}\nu^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} - \bar{\beta}\nu^{(\sigma)}dP^{(\beta)} = 0, \quad (2)$$

$$(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})dT - \nu^{(\beta)}dP^{(\beta)} + \nu^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = 0, \quad (3)$$

$$dP^{(\alpha)} - \frac{2}{r}d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2}dr = 0. \quad (4)$$

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе сосуществующих фаз;  $r$  – радиус поверхности натяжения;  $P$  – давление;  $T$  – температура;  $S$ ,  $\nu$ ,  $\omega$  – молярные энтропия, объем и площади поверхности;  $\nu_{\alpha}^{(\sigma)}$ ,  $\nu_{\beta}^{(\sigma)}$  – части объема поверхностного слоя, расположенные соответственно со стороны фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , которые связаны соотношениями  $\bar{\alpha} = \nu_{\alpha}^{(\sigma)}/\nu^{(\sigma)}$ ,  $\bar{\beta} = \nu_{\beta}^{(\sigma)}/\nu^{(\sigma)}$ ,  $\bar{\alpha} + \bar{\beta} = 0$ .

Из условий (2)–(4) и с учетом  $P^{(\beta)} = \text{const}$  следует формула, которая выражает связь между энтропией плавления и температурой плавления [16]:

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = 2\sigma\omega\nu^{(\alpha)} \times \left\{ S^{(\alpha \rightarrow \beta)} \left[ \omega + \frac{2}{r} \left( \nu_{\beta}^{(\sigma)} - \nu_{\alpha\sigma} \frac{S^{(\alpha \rightarrow \sigma)}}{S^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \nu^{(\alpha)} \right) \right] r^2 \right\}^{-1}, \quad (5)$$

где  $S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S^{(\alpha)} - S^{(\beta)}$  – энтропия фазового перехода, т.е. искомая величина;  $S^{(\alpha \rightarrow \sigma)} = S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}$ ,  $\nu_{\alpha\sigma} = \nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}$ .

Для того чтобы найти величину  $\nu_{\beta}^{(\sigma)}$ , входящую в (5), введем в рассмотрение параметр Толмена как разность радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности  $r_e$  и поверхности натяжения  $r$ :  $\delta = r_e - r$ . Тогда, используя [18], имеем для частицы сферической формы

$$\nu_{\beta}^{(\sigma)} = \left( \frac{\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}}{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}} \right) \nu^{(\beta)} + \delta\omega \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right). \quad (6)$$

Используя (2)–(6), получаем для искомой величины  $S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$

$$S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \frac{2\sigma\nu^{(\alpha)}}{r^2 \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + (\rho_v - \rho_s) \frac{\nu^{(\alpha)}}{\omega} \right] \right\}} \times \left( \frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}^{-1}, \quad (7)$$

где

$$\rho_s = (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) / (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}),$$

$$\rho_v = (\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}) / (\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}).$$

Необходимо заметить, что в выражении (7) величины  $\sigma$ ,  $\nu^{(\alpha)}$ ,  $\omega$ ,  $\rho_v$ ,  $\rho_s$ ,  $T$  и  $\delta$  зависят от  $r$ .

Численные оценки  $\rho_v$  и  $\rho_s$  показывают их слабую зависимость от размера, поэтому, как следует из термодинамики плоских поверхностей [16], для разности данных величин можно принять

$$\rho_v - \rho_s \approx \Delta\rho_{\infty} = \frac{\omega_{\infty}}{\Delta S_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_{\infty}, \quad (8)$$

где индекс  $\infty$  показывает принадлежность величин к макроскопическому состоянию, которое соответствует  $r \rightarrow \infty$ .

Для размерной зависимости поверхностного натяжения при условии  $P^{(\beta)} = \text{const}$  можно использовать уравнение из работы [18], а для размерной зависимости молярного объема соотношение

$$\nu^{(\alpha)}(r) = \frac{\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{1 + \frac{2\alpha_v}{r}},$$

где  $\sigma_{\infty}^{(\alpha)}$  – поверхностное натяжение  $\alpha$ -фазы на плоской границе с собственным паром,  $\alpha_v$  – коэффициент линейного расширения, который можно найти с использованием соотношения

$$\alpha_v = \frac{3\alpha_{\infty}T_{\infty}}{2N_0^{1/3}} \left( \nu_{\infty}^{(\alpha)} \right)^{1/3}. \quad (9)$$

Аналогично (8) индекс  $\infty$  в (9) соответствует  $r \rightarrow \infty$ ,  $T_{\infty}$  – температура фазового перехода,  $N_0$  – число Авогадро.

Молярная площадь поверхности  $\omega$  может быть найдена с использованием  $\nu^{(\alpha)}$ . При этом целесообразнее находить отношение данных величин, т.е.  $\nu^{(\alpha)}/\omega$ , которое непосредственно фигурирует в (7):

$$\frac{\nu^{(\alpha)}(r)}{\omega(r)} \approx \frac{n}{N_0^{1/3}} \left( 1 - \frac{\Delta D}{D} \right) \left( \nu^{(\alpha)}(r) \right)^{1/3},$$

где  $\Delta D/D$  – скачок плотности при  $\alpha$ - $\beta$ -фазовом переходе,  $n$  – число монослоев в переходном слое.

Для нахождения производных  $(dT/dr)_{r^{(\beta)}}$  и  $(d\sigma/dr)_{r^{(\beta)}}$  можно воспользоваться зависимостями

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta_p}{r}}, \quad (10)$$

$$T(r) = T_\infty \left( 1 - \frac{2\sigma_\infty v_\infty^{(\alpha)}}{r \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где  $\delta_p = \delta + \Delta\delta$ ,  $\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  – теплота фазового перехода для макроскопического случая.

Для  $\Delta\delta$  воспользуемся соотношением

$$\Delta\delta = \frac{v_\infty^{(\alpha)} T_\infty}{\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty. \quad (12)$$

Отметим, что выражение (10) является аналогом формулы Толмена. Оно довольно часто используется на практике [17, 18], например, по размерной зависимости температуры плавления и выводится из точного дифференциального уравнения при больших размерах и постоянстве температуры [16]. Выражение (11) выводится при тех же предположениях, при которых выводится известное уравнение Гиббса–Томсона для размерной зависимости температуры плавления.

С учетом (10) и (11) из (7) можно получить искомое выражение при условии постоянства давления в массивной  $\beta$ -фазе

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \times \left[ \left( 1 + \frac{2\delta_p}{r} \right) \left( 1 + \frac{2\alpha_v}{r} \right) \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right) \right]^{-1}. \quad (13)$$

Совместимое с (12) соотношение для размерной зависимости теплоты фазового перехода имеет вид

$$\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \times \left[ \left( 1 + \frac{2\delta_p}{r} \right) \left( 1 + \frac{2\alpha_v}{r} \right) \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right) \right]. \quad (14)$$

Из полученных соотношений (13) и (14) следует уменьшение искомых калорических величин при уменьшении радиуса поверхности натяжения монодисперсных частиц, в том числе нанометрового размера.

### РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ЗАДАННОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИСПЕРСНОСТИ

Данную задачу можно решать и для системы с заданной степенью дисперсности, т.е. при  $r = \text{const}$ .

Исходными также являются выражения (2)–(4), из которых получаем

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \frac{(v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}) \left[ 1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) \right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s) \right]} \left( \frac{dP^{(\beta)}}{dT} \right)_r. \quad (15)$$

Для макроскопической фазы можно допустить, что  $(dP^{(\beta)}/dT)_r \approx (dP^{(\beta)}/dT)_\infty$ . Также примем, что

$$\frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - \frac{S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \approx \frac{v_\infty^{(\sigma)} - v_\infty^{(\alpha)}}{v_\infty^{(\beta)} - v_\infty^{(\alpha)}} - \frac{S_\infty^{(\sigma)} - S_\infty^{(\alpha)}}{S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)}}.$$

Данное допущение уже использовалось при рассмотрении макроскопической фазы с постоянным давлением. С учетом изложенного имеем

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{\Delta\delta}{\delta} \right]}.$$

Теплота фазового перехода системы с заданной степенью дисперсности и постоянной температурой равна

$$\Delta H_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} T.$$

Обратим внимание на знак знаменателя в выражении (15). Он определяется в соответствии с выражением (8) знаком температурного коэффициента межфазного натяжения  $(d\sigma/dT)_\infty$ . При продолжении линии плавления в однокомпонентной системе в область температур ниже тройной точки по [19] межфазное натяжение проходит через максимум на границе кристалл–жидкость. Следовательно, в соответствии с теоремой Нернста, имеет место уменьшение скачка энтропии, что приводит к положительному знаку  $(d\sigma/dT)_\infty$ . При высоких же температурах (выше температуры тройной точки) температурный коэффициент становится отрицательной величиной в связи с ростом амплитуды колебаний атомов. В соответствии с таким поведением  $(d\sigma/dT)_\infty$  меняет знак в выражении (8) и  $\Delta\delta$  – в (15).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

По формуле (13) выполнены расчеты размерной зависимости энтропии плавления наночастиц олова. Для расчета параметра Толмена  $\delta$  можно воспользоваться методом, предложенным в [20, 21]. При расчете  $\Delta\delta$  по формуле (12) знак данной величины зависит от температурного коэффициента межфазного натяжения. В данном случае температурный коэффициент межфазно-

Размерная зависимость теплоты плавления наночастиц  $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)$ , Дж/моль

Нано-частица	$r$ , нм									
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0
Na	1224	1806	2167	2307	2373	2425	2517	2556	2571	2578
Sn	3983	5276	6062	6359	6498	6603	6795	6883	6921	6938

го натяжения является положительной величиной ( $0.1 \text{ мДж/м}^2 \text{ К}$ ) [22]. Значения теплоты плавления для макроскопического случая и изобарического коэффициента объемного расширения олова ( $6987 \text{ Дж/моль}$  и  $81.5 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  соответственно) взяты из работ [23, 24]. Результаты расчетов размерной зависимости энтропии плавления наночастиц олова представлены на рисунке.

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [25] в области больших размеров. В области малых размеров данные сравнивались с результатами расчетов, выполненных в работах [10, 11]. Наилучшее совпадение данных наблюдалось с результатами [10]. Максимальная погрешность при этом составляет порядка 10%.

Результаты расчетов размерной зависимости теплоты плавления по формуле (14) для наночастиц Na и Sn сферической формы представлены в таблице.

Расчеты демонстрируют уменьшение скрытой теплоты плавления с уменьшением размера. Сравнение с экспериментом [26] для олова демонстрирует хорошее совпадение при больших размерах. При малых размерах погрешность составляет около 14%. Это можно объяснить особенностями эксперимента. В нем частицы олова получались пу-

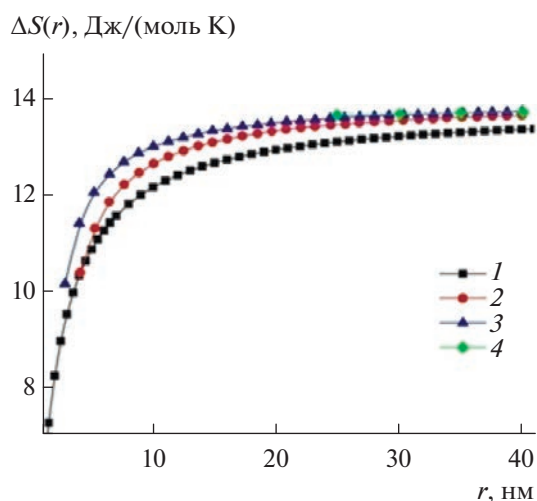
тем конденсации на инертной подложке SiN. Настоящие расчеты справедливы для металлических наночастиц сферической формы, а в эксперименте их форма неизвестна. Если предположить, что они были правильной кубической формы ( $r$  – длина ребра), то в расчетной формуле (14) необходимо вводить множитель 4 вместо 2, что снижает теплоту плавления Sn. В таком случае результаты данной работы лучше совпадают с полученными в работе [26] экспериментальными данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом настоящей работы являются новые выражения для зависимостей скачков энтропии и теплоты плавления дисперсной частицы сферической формы для двух случаев: когда сохраняются постоянными, соответственно, давление в макроскопической фазе или радиус поверхности натяжения. Рассмотрение проводилось в рамках термодинамики дисперсных систем с использованием поверхности натяжения [16]. Из полученных соотношений следует, что абсолютные значения калорических величин  $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  и  $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$  уменьшаются при уменьшении радиуса поверхности натяжения монодисперсных величин (в том числе нанометрового размера). Показано, что при повышении степени дисперсности (дроблении) одной из двух сосуществующих в равновесии фаз имеет место уменьшение энтропии и теплоты плавления. С использованием полученных в работе выражений рассчитаны данные, которые достаточно хорошо согласуются с имеющимися литературными результатами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 367 с.
2. Jiang Q., Shi F.G. Entropy for Solid–Liquid Transition in Nanocrystals // Mater. Lett. 1998. V. 37. P. 79.
3. Jiang Q., Yang C.C., Li J.C. Melting Enthalpy Depression of Nanocrystals // Mater. Lett. 2002. V. 56. P. 1019.
4. Shandiz M.A., Safaci A. Melting Entropy and Enthalpy of Metallic Nanoparticles // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 3954.
5. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2006. 240 с.
6. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. М.: Бином, 2012. 252 с.



Зависимости энтропии плавления наночастиц олова: 1 – результаты расчетов по (7), 2 – [10], 3 – [11], 4 – экспериментальные данные [25].

7. *Singh M., Tael B.M., Patel G.* Effect of Shape and Size on Curie Temperature, Debye Frequency, Melting Entropy and Enthalpy of Nanosolids // *Orient. J. Chem.* 2018. V. 34. № 5. P. 2282.
8. *Regel A.R., Glazov V.M.* Entropy of Melting of Semiconductors // *Semiconductors.* 1995. V. 29. P. 405.
9. *Qi W.H., Wang M.P., Liu Q.H.* Shape Factor of Nonspherical Nanoparticles // *Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 2737.
10. *Цю Я., Лью В., Чжан В., Чжай Ч.* Теоретическое изучение влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления для наночастиц олова, серебра, меди и индия // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 5. С. 451.
11. *Kumar R., Sharma G., Kumar M.* Effect of Size and Shape on the Vibrational and Thermodynamic Properties of Nanomaterials // *J. Thermodyn.* 2013. V. 5. P. 5.
12. *Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А.* Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013. Т. 15. № 3. С. 337.
13. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Базулев А.Н.* Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов В сб.: *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов /* Под ред. Самсонова В.М. Тверь: ТГУ, 2014. Вып. 6. С. 342.
14. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Васильев С.А., Соколов Д.Н.* О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2016. Т. 80. № 5. С. 547.
15. *Кузмишев А.Г., Шебзухова М.А., Бэжхатлов К.Ч., Шебзухов А.А.* Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 3. С. 343.
16. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
17. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое–жидкость и температуры плавления металлических наночастиц // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2012. Т. 76. № 7. С. 863.
18. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц // *Изв. Каб.-Балк. унта.* 2010. № 7. С. 17.
19. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
20. *Vogelsberger W.J., Marx G.* Zur Krümmungsabhängigkeit der Oberflächenspannung kleiner Tröpfchen // *Z. Phys. Chem.* 1976. Bd. 257. № 3. S. 580.
21. *Vogelsberger W.J., Sonnefeld J., Rudakoff G.* Thermodynamic Considerations on the Stability of Colloidal Dispersions with Ionizable Surface Groups Like Silica Sols // *Z. Phys. Chem.* 1985. V. 226. P. 225.
22. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Поведение скачков объема и энтропии на линии плавления и на ее низкотемпературном продолжении // *Фазовые превращения в метастабильных системах.* Екатеринбург: УНЦ АН СССР, 1983. С. 18.
23. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 271 с.
24. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А.* Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *ТВТ.* 2006. Т. 44. № 3. С. 393.
25. *Safaei A., Shandiz M.A.* Size-dependent Thermal Stability and the Smallest Nanocrystal // *Phys. E.* 2009. V. 41. P. 359.
26. *Lai S.L., Guo J.V., Petrova V., Ramanathal G., Allen L.H.* Size-dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 99.

УДК 678.747.2

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКА С РАЗЛИЧНЫМ АРМИРОВАНИЕМ МЕТОДАМИ СТАЦИОНАРНОГО ТЕПЛООВОГО ПОТОКА И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО СКАНИРУЮЩЕГО КАЛОРИМЕТРА С ТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ<sup>1</sup>

© 2023 г. И. А. Попов<sup>1</sup>, \*, О. Л. Хамидуллин<sup>1</sup>, Л. М. Амирова<sup>1</sup>, И. А. Попов<sup>2</sup><sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань, Россия<sup>2</sup>Казанский государственный аграрный университет, г. Казань, Россия

\*E-mail: popov-igor-alex@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

В работе проведено исследование коэффициентов теплопроводности и удельной теплоемкости углепластика с различным армированием методами стационарного теплового потока и дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией. Установлены значения коэффициентов теплопроводности и теплоемкости и их зависимости от температуры в диапазоне температур от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ . Диапазоны изменения коэффициентов теплопроводности составили от 0.400 до 0.515 Вт/(м К), а удельного коэффициента теплоемкости от 923 до 984 Дж/(кг К). Полученные результаты могут быть использованы для расчета и проектирования систем и установок с использованием полимерных композитных материалов как конструкционного материала, а также для расчета параметров технологического процесса производства этих материалов.

DOI: 10.31857/S0040364423050137

## ВВЕДЕНИЕ

Теплопроводность и теплоемкость композиционных материалов играют решающую роль при оптимизации технологических режимов их получения и при проектировании инженерных систем, где важны температура и тепловое напряжение. На теплопроводность композиционных материалов большое влияние оказывают температура, химический состав, количество и размеры армирующего наполнителя, пористость и направление теплового потока [1–6]. Трудно избежать некоторых факторов и помех, таких как тепловое контактное сопротивление, неоднородность, пористость и др., что сильно отражается на результатах измерения теплофизических характеристик, получаемых даже одним и тем же методом [7–9]. Следовательно, точное измерение и получение надежного значения теплопроводности стали ключевой задачей в области материаловедения.

На сегодняшний день доступно множество методов измерения данных характеристик материалов в широком диапазоне температур [10]. Доступные и коммерческие методы измерения теплопроводности можно разделить на методы стационарных условий: защищенная горячая пластина, расходо-

мер тепла [11], и методы переходных условий: переходный плоский источник [12], переходная горячая проволока [13], лазерная вспышка [14], модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [15], метод  $3\omega$  [16], дифференциальный фотоакустический метод [17], метод фототермического отклонения лазерного луча [18, 19], метод термоотражения [20]. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки, а также определенные области применения, исходя из температурного диапазона измерений и размеров образцов. Очень часто результаты измерения различными методами сильно разнятся, что может быть связано как с исследуемыми материалами, так и чувствительностью метода [21].

С момента первого использования дифференциального сканирующего калориметра с температурной модуляцией для измерения теплопроводности [22] проведена его многократная апробация в различных лабораториях [23]. В последние годы этот метод используется для измерения теплопроводности различных материалов, в том числе полимерных композитов [24–26]. Достоинствами метода являются небольшие размеры образцов и широкий температурный диапазон измерения теплопроводности, например от  $-80$  до  $+180$ , что весьма актуально для авиационно-космических материалов. Разработаны стандарты, позволяющие измерять теплопроводность материалов в интер-

<sup>1</sup> По материалам Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-8). Москва. 17–22 октября 2022 г.



вале температур от 0 до 90°C [27], в том числе и для композитов [28].

Измеритель теплового потока, например HFM 446 Lambda Small (Netzsch, Германия) в соответствии со стандартом [29], позволяет измерять теплопроводность в диапазоне  $-20...+80^\circ\text{C}$  [30–32]. Для повышения диапазона температурных измерений, например, до 200°C необходимо использовать специальную муфельную печь [33]. Размеры образцов для измерения составляют  $300 \times 300 \text{ мм}^2$  при толщине не менее 5 мм.

В научной литературе очень мало исследований теплопроводности одних и тех же образцов, проведенных разными методами [34, 35]. Также следует отметить, что при измерениях различными методами представляемые в работах данные сильно разнятся. Измерения для одних материалов с применением разного оборудования позволяют увидеть различия методов по точности, реально оценить достоинства и недостатки каждого метода, поэтому весьма актуальны.

Целью данной работы являются параллельное исследование и сопоставление теплофизических свойств углепластиков двумя методами: стационарного теплового потока и ДСК с температурной модуляцией.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбирался углепластик на основе эпоксидного связующего, отвержденного ароматическим аминным отвердителем. В качестве армирующего элемента использовались углеродная ткань УТ-1000-200 саржевого переплетения из волокна УМТ40-3К-ЕР и углеродная лента УТ-1000-205-12К из углеродного волокна Umatex УМТ49-12К-ЕР.

Структура углепластиков оценивалась на оптических микроскопах Leica V80 и Olympus GX51. Микрофотографии структуры углепластика на основе ткани и ленты представлены на рис. 1. Значения структурных параметров углепластиков представлены в табл. 1. Образцы имеют высокое качество, а дефекты отсутствуют.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теплопроводность и теплоемкость исследовались двумя методами: с помощью измерителя стационарного теплового потока HFM 446 Lambda Medi-

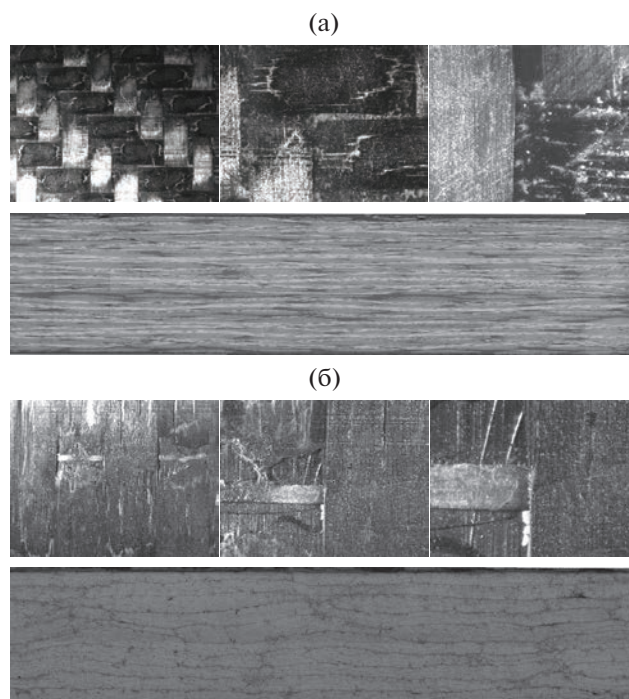


Рис. 1. Микрофотографии структуры углепластиков с различным армированием: (а) — углепластик на основе ткани; (б) — углепластик на основе ленты.

um (Netzsch, Германия) и нестационарным методом ДСК с температурной модуляцией (ТМ-ДСК) с использованием измерителя DSC 204F1 Phoenix (Netzsch, Германия).

Теплопроводность методом ДСК оценивалась в атмосфере инертного азота. Калибровка прибора осуществлялась по сапфировому диску ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) чистотой 99.99%.

Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  методом ТМ-ДСК может быть получен по значениям теплоемкости, измеренной для цилиндрического образца, действительной теплоемкости тонкого образца и серии геометрических и экспериментальных констант [36]. Сущность метода определения теплопроводности методом ТМ-ДСК заключается в сравнении теплоемкости тонкого образца, в котором выполняется условие равномерности распределения температуры, и наблюдаемой теплоемкости цилиндрического образца, несколько заниженной из-за распределения температуры по длине, определяемого его температуропроводностью.

Таблица 1. Характеристики углепластиков на основе ткани и ленты

Тип армирования	Углеродная ткань УТ-1000-200	Углеродная лента УТ-1000-205-12К
Плотность углепластика, $\text{кг/м}^3$	1539	1562
Пористость, %	<0.1	<0.1
Объемная доля волокна, %	56.3	5.2
Степень отверждения, %	>98	>98



Образцы углепластика и образец для сравнения из полистирола представляли собой правильные цилиндры высотой  $L = 3.5 \pm 0.3$  мм и диаметром  $d = 5.0 \pm 0.1$  мм.

Наблюдаемый коэффициент теплопроводности  $\lambda_0$ , Вт/(К м), рассчитывался по формуле [23, 27, 28, 36]

$$\lambda_0 = \frac{8LC^2}{C_p m d^2 P},$$

где  $C$  – кажущаяся (наблюдаемая) теплоемкость цилиндрического образца, мДж/К;  $C_p$  – удельная теплоемкость материала, Дж/(г К);  $m$  – масса цилиндрического образца, мг;  $P$  – период температурной модуляции, с.

Для вычисления коэффициента теплопроводности применяется калибровочная константа  $D$ , определяемая путем измерения кажущейся теплопроводности  $\lambda_0$  для эталонного материала с заранее известной теплопроводностью  $\lambda_r$  [23, 27, 28, 36]:

$$D = (\lambda_0 \lambda_r)^{\frac{1}{2}} - \lambda_r.$$

В данной работе в качестве материала для сравнения применялся полистирол.

Расчет теплопроводности материала проводился по формуле [23, 27, 28, 36]

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[ \lambda_0 - 2D + (\lambda_0^2 - 4D\lambda_0)^{\frac{1}{2}} \right].$$

Экспериментальное исследование коэффициентов теплопроводности углепластика проводилось также с использованием измерителя стационарного теплового потока (СТП) HFM 446 Lambda Medium производства фирмы Netzsch. Прибор работает в соответствии с методом, изложенным в ASTM C 518, ISO 8301, JIS A1412, DIN EN 12664, DIN EN 12667, ГОСТ 7076-99. Образец располагается между горячей и холодной пластинами, и тепловой поток, создаваемый заданной разницей температур, измеряется с помощью сенсора теплового потока.

Прибор подлежит предварительной калибровке. Калибровка производится с помощью сертифицированного эталонного стандарта NIST или ГСО с известной теплопроводностью. Это устанавливает соответствие между сигналом датчиков и тепловым потоком, проходящим через него. Коэффициент теплопроводности вычисляется, когда пользовательские критерии равновесия выполнены. В экспериментах для калибровки использовался образец из минеральной ваты IRMM-440A. Полученный калибровочный коэффициент  $N$  далее применялся для определения коэффициентов теплопроводности по зависимости

$$\lambda = \frac{NV\delta}{F(T_{гор} - T_{хол})}, \quad (1)$$

где  $V$  – напряжение, подаваемое на нагреватель пластины;  $F$  – площадь поверхности образца;  $\delta$  – толщина образца;  $T_{гор}$ ,  $T_{хол}$  – температуры на поверхности образца со стороны горячей и холодной пластин.

В основном блоке исследований коэффициент теплопроводности полимерных композитных материалов (ПКМ) испытуемый образец помещают в прибор между двумя нагреваемыми пластинами (рис. 2). Образец располагается на нижней нагреваемой пластине. С помощью подъемного устройства, состоящего из четырех электромоторов и направляющих шпилек по четырем сторонам верхней нагревательной пластины, производится прижатие верхней пластины с заданным избыточным давлением к образцу. Толщина образца измеряется индуктивным датчиком расстояния. Полусфера над верхней нагреваемой пластиной позволяет ориентировать пластину под необходимым углом, если образец имеет непараллельные стенки. Непараллельность стенок образца не должна превышать заданных значений, которые контролируются датчиком наклона, установленным на верхней нагреваемой пластине.

Средняя температура и перепад температур между пластинами задаются пользователем. Температура пластин контролируется двунаправленными системами нагрева/охлаждения Пельтье с использованием встроенной жидкостной циркуляции. Данные постоянно получаются, обрабатываются и хранятся интегрированной электроникой, и после завершения теста все результаты выводятся на печать. Использование двух датчиков повышает скорость измерений (до 30 мин на образец), что важно для контроля качества. Вследствие того, что коэффициенты теплопроводности ПКМ могут быть ближе к верхнему пределу измерений измерителя стационарного теплового потока HFM 446 Lambda Medium, составляющего 2 Вт/(м К), и что ПКМ является твердым материа-

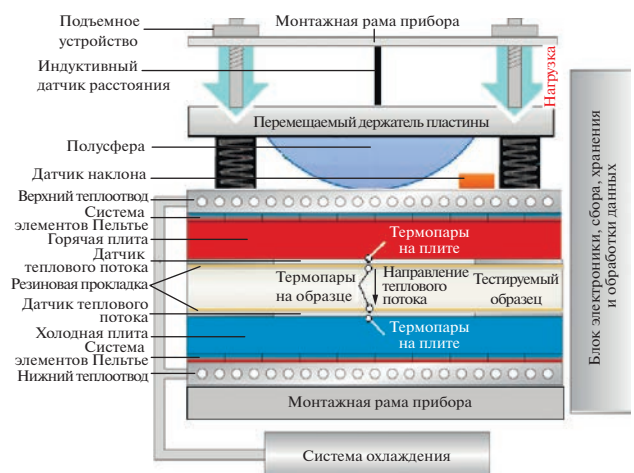


Рис. 2. Схема измерителя стационарного теплового потока HFM 446 Lambda Medium.

лом, в исследованиях использовались дополнительные внешние термодары и резиновые прижимные прокладки, обеспечивающие хороший контакт образца с нагреваемыми/охлаждаемыми пластинами.

Так как углепластик представляет ПКМ, состоящий из основы — углеволокна и тканевой основы, связующего — полипропилена, эпоксидной смолы или других материалов, и пор, то определяемый коэффициент теплопроводности является эффективным, учитывающим коэффициенты теплопроводности твердых фаз — углеволокна и полистирола, воздуха в порах, радиационный перенос в порах.

Образец углепластика размерами  $300 \times 300$  мм<sup>2</sup> и толщиной 5.1 мм располагается между пластинами с двунаправленными системами нагрев/охлаждение Пельтье, обеспечивающими различие температур. Для калибровки сенсора теплового потока использовался сертифицированный образец из минеральной ваты IRMM-440A с известной теплопроводностью. Расчет теплопроводности проводился по формуле (1) [29].

В ходе эксперимента устанавливался перепад температур 20°C между нагреваемыми/охлаждаемыми пластинами. Измерения коэффициентов теплопроводности производились при выходе установки на стационарный режим — постоянный тепловой поток. Полученные в ходе измерений коэффициенты теплопроводности соответствуют средней температуре образца, равной  $T = (T_{\text{хол}} + T_{\text{гор}})/2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследования теплопроводности.** В ходе подготовки экспериментальных исследований проведены тестовые измерения образцов из материалов с известными теплофизическими свойствами: минеральной ваты IRMM-440A, пенополистирола EPS и боросиликатного стекла. Все тестовые образцы имеют сертификаты Объединенного исследовательского центра Европейской Комиссии и компании Netzsch.

Результаты сравнения данных тестовых экспериментов и приведенных в сертификатах показали [37, 38], что отклонение экспериментальных данных по теплопроводности для минеральной ваты IRMM-440A не превышает 2%, для пенополистирола EPS — 2.5%, для боросиликатного стекла — 7%.

Коэффициент теплопроводности углепластиков оценивался нормально к плоскости пластины (армирования). Первичные результаты измерений коэффициента теплопроводности образца ПКМ из углеродной ткани УТ-1000-200 саржевого переплетения из волокна УМТ40-3К-EP, выполненные с учетом оценки воспроизводимости данных при смене мест замеров по поверхности пластины внутри зоны работы датчика теплового потока, представлены в табл. 2. На рис. 3 показана

на зависимость коэффициента теплопроводности образца углепластика на основе ткани.

Полученная экспериментальная зависимость хорошо описывается уравнением зависимости коэффициента теплопроводности  $\lambda$  данного образца ПКМ от температуры  $t$  (°C) в исследованном диапазоне температур:

$$\lambda = 0.43297 + 0.00096534t + 8.1659 \times 10^{-6}t^2 - 7.29628 \times 10^{-8}t^3.$$

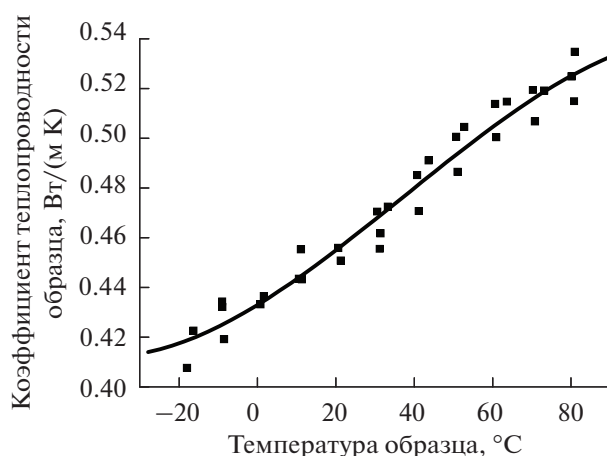
Зависимость описывает все экспериментальные точки с отклонением не более  $\pm 2.5\%$  при доверительной вероятности 0.9.

Необходимо указать, что с ростом температуры нагрева образца возрастает давление на образце вследствие его теплового расширения. Перед экспериментом первоначально устанавливалось избыточное давление нагрузки на образце на уровне 15 кПа при температуре 23.4°C.

Первичные результаты измерений коэффициента теплопроводности образца ПКМ из углеродной ленты УТ-1000-205-12К из углеродного волокна Umatex UMT49-12К-EP представлены в табл. 3. Измерения выполнены с учетом оценки воспроизводимости данных при смене мест замеров по поверхности пластины внутри зоны работы датчика теплового потока. На рис. 4 приведена зависимость коэффициента теплопроводности образца углепластика на основе лент.

Полученная экспериментальная зависимость хорошо описывается уравнением для коэффициента теплопроводности  $\lambda$  данного образца ПКМ как функции температуры в исследованном диапазоне температур:

$$\lambda = 0.36841 + 0.00121t + 1.47144 \times 10^{-6}t^2 - 2.86053273 \times 10^{-9}t^3.$$



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента теплопроводности образца ПКМ из углеродной ткани УТ-1000-200 саржевого переплетения из волокна УМТ40-3К-EP методом СТП от температуры.

**Таблица 2.** Результаты измерений коэффициента теплопроводности образца ПКМ из углеродной ткани УТ-1000-200 саржевого переплетения из волокна УМТ40-3К-ЕР методом СТП

Температура образца, °С	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	Неопределенность измерения, %	Продолжительность опыта, ч:мин	Давление на образце, кПа
Первая серия измерений				
-17.98	0.408	4.1	00:30	10.6
-8.50	0.419	4.1	00:30	11.0
1.64	0.437	4.1	00:25	13.3
11.38	0.443	4.1	00:24	13.3
21.28	0.451	4.1	00:24	13.6
31.42	0.462	4.1	00:44	14.3
31.17	0.456	4.1	00:19	14.3
41.16	0.471	4.1	00:22	14.6
51.09	0.487	4.1	00:22	15.5
60.96	0.500	4.1	00:23	16.0
70.78	0.507	4.1	00:20	16.8
80.77	0.515	4.1	00:20	17.0
Вторая серия измерений (образец повернут, изменено положение термопар)				
-8.94	0.432	4.1	01:45	11.8
0.80	0.433	4.1	01:02	13.2
10.60	0.443	4.1	00:43	13.3
20.62	0.456	4.5	00:45	13.7
30.56	0.471	4.1	00:30	14.2
40.72	0.485	4.1	00:22	14.7
50.72	0.501	4.1	00:22	15.4
60.61	0.514	4.1	00:23	16.0
70.28	0.519	4.1	00:21	16.6
80.16	0.525	4.1	00:20	17.1
Третья серия измерений (условия второй серии, повторное измерение)				
-16.29	0.423	4.2	01:09	12.6
-8.96	0.434	4.1	00:30	12.4
1.28	0.445	4.1	00:15	12.8
11.12	0.455	4.1	00:16	13.1
33.25	0.473	4.1	00:25	14.2
43.63	0.491	4.1	00:14:	14.8
52.73	0.505	4.1	00:14:	15.5
63.63	0.515	4.1	00:16:	16.3
73.14	0.519	4.1	00:17:	17.0
80.97	0.535	4.1	00:12:	17.5

Зависимость описывает все экспериментальные точки с отклонением не более  $\pm 1.2\%$  при доверительной вероятности 0.9.

Значения коэффициента теплопроводности для углепластиков на основе ткани и ленты, полученные различными методами, представлены на рис. 5. Различие значений коэффициента теплопроводности, полученных разными методами, составляет для углепластика, армированного лентой, 0–17%; для углепластика, армированного тканью, 25–27%. Следует отметить, что углепластик на основе ленты показал меньшее различие в значениях коэффициента теплопроводности.

Несмотря на то что в данной работе в качестве образца для сравнения применялся полистирол, к

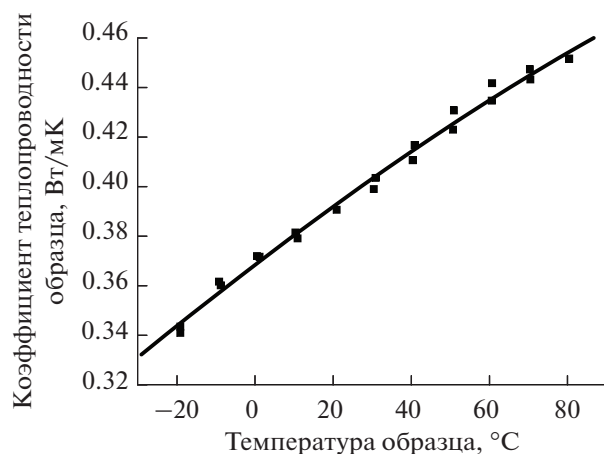
преимуществам метода ТМ-ДСК можно отнести возможность расширения температурного интервала измерения теплопроводности от  $-100$  до  $230^\circ\text{C}$  с применением боросиликатного образца в качестве материала сравнения, а также интервал измерения теплопроводности от 0.1 до 4 Вт/(м К) с применением малых периодов термомодуляции (20 с/50 мГц). Из недостатков метода ТМ-ДСК можно отметить отсутствие сертифицированных калибровочных образцов, а также вероятность локального отклонения параметров образца от значений для всей пластины, что связано с его малым размером.

В то же время для метода стационарного теплового потока разработан ряд стандартизированных

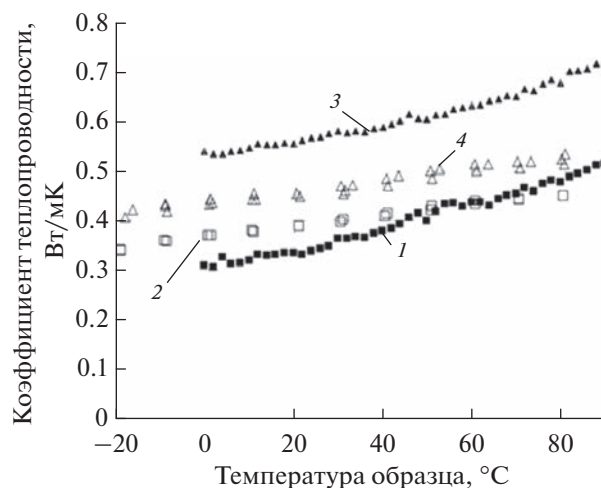
**Таблица 3.** Результаты измерений коэффициента теплопроводности ПКМ из углеродной ленты УТ-1000-205-12К из углеродного волокна Umatex UMT49-12К-EP

Температура образца, °С	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	Неопределенность измерения, %	Продолжительность опыта, ч:мин:с	Давление на образце, кПа
Первая серия измерений (кривая нагрева)				
-19.1	0.34087	4.4	00:41:44	12.4
-8.7	0.36010	4.2	00:22:48	12.4
1.2	0.37162	4.2	00:19:48	12.7
10.9	0.37907	4.2	00:22:42	13.0
20.9	0.39059	4.6	00:21:30	13.3
30.9	0.40349	4.3	00:23:30	13.8
40.9	0.41674	4.2	00:24:00	14.5
50.9	0.43079	4.2	00:24:00	15.2
60.7	0.44176	4.2	00:24:30	15.9
70.4	0.44730	4.2	00:21:00	16.5
Вторая серия измерений (кривая охлаждения)				
80.4	0.45168	4.2	00:39:00	15.5
70.5	0.44320	4.2	00:41:39	15.0
60.6	0.43470	4.2	00:44:00	14.3
50.7	0.42295	4.2	00:47:00	13.7
40.4	0.41067	4.2	00:22:44	13.2
30.4	0.39893	4.3	00:21:18	12.6
10.4	0.38142	4.2	00:27:36	11.7
0.5	0.37192	4.2	00:23:06	11.1
-9.2	0.36160	4.2	00:21:18	10.5
-19.1	0.34339	4.4	00:25:27	10.0

процедур верификации и калибровки значений теплопроводности, что повышает степень доверия к экспериментальным данным. Однако высокие требования к качеству поверхности твердых образцов и большие габариты исследуемых пластин накладывают ряд ограничений на метод, которыми являются максимальное значение измеряемой теплопроводности  $\sim 2$  Вт/(м К) и температурный диапазон от  $-20$  до  $80^\circ\text{C}$ .

**Рис. 4.** Зависимость коэффициента теплопроводности образца ПКМ из углеродной ленты УТ-1000-205-12К из углеродного волокна Umatex UMT49-12К-EP от температуры.

Отдельно следует отметить, что возможность анализировать образцы малых габаритов в случае метода ТМ-ДСК позволяет применять его для контроля элементов, вырезанных непосредственно из изделий в различных направлениях.

**Рис. 5.** Коэффициент теплопроводности углепластиковых ПКМ с различным видом армирования: 1, 2 – ПКМ из углеродной ленты УТ-1000-205-12К из углеродного волокна Umatex UMT49-12К-EP; 3, 4 – ПКМ из углеродной ткани УТ-1000-200 саржевого переплетения из волокна UMT40-3К-EP; темные точки – метод ТМ-ДСК, светлые – СТП.

**Таблица 4.** Результаты измерений удельной теплоемкости образцов ПКМ при 30°C, Дж/(кг К)

ПКМ, армированные углеродной тканью	ПКМ, армированные углеродной лентой
959	984
944	923

**Исследования удельной теплоемкости.** Теплоемкость исследовалась нестационарным методом ТМ-ДСК с использованием измерителя DSC 204F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Калибровка прибора по теплоемкости осуществлялась по сапфировому диску ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) чистотой 99.99%. Теплоемкость методом ДСК оценивалась в атмосфере инертного азота для цилиндрического образца с использованием действительной теплоемкости тонкого образца и серии геометрических и экспериментальных констант [36]. Сущность метода определения теплоемкости методом ТМ-ДСК заключается в сравнении теплоемкости тонкого образца, в котором выполняется условие равномерного распределения температуры, и наблюдаемой теплоемкости цилиндрического образца, несколько заниженной из-за распределения температуры по длине.

Измеритель стационарного теплового потока HFM 446 Lambda Medium также позволяет определить удельную теплоемкость ПКМ. Измерение производится с использованием калориметрического метода. При этом первоначально пластины и образец выдерживаются при постоянной температуре, затем температура пластин и образца постепенно повышается до полного прогрева. При измерении определяется количество теплоты, аккумулируемой образцом на этапе нагрева как интеграл выходной мощности счетчика теплового потока. В расчете удельной теплоемкости методом СТП учитываются масса образца и разница температур во времени до полного прогрева образца.

Результаты измерений удельной теплоемкости  $C_p$  образца представлены в табл. 4. Данные о теплоемкости углепластиков при измерениях различными методами дают отличие не более 7%.

Полученные в результате анализа теплофизические параметры могут быть использованы в качестве входных данных для теплофизических моделей технологических процессов получения ПКМ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения исследований с использованием измерителя стационарного теплового потока и ДСК с термомодулирующей получены зависимости коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости углепластиков с различным армированием. Полученные результаты могут быть использованы для расчета и проектирования систем

и установок с использованием конструкционных углепластиков, а также для моделирования технологических процессов производства. На основе полученных данных может быть сформирована база данных РФ по коэффициентам теплопроводности и удельной теплоемкости ПКМ. Результаты также позволяют проводить верификацию численных моделей теплопроводности исследованного материала с учетом его структуры.

Сравнительный анализ методов выявил ряд особенностей. Так, для метода СТП разработан ряд стандартизированных процедур верификации и калибровки, что повышает степень доверия к экспериментальным данным. Однако высокие требования к качеству поверхности твердых образцов и большие габариты исследуемых пластин накладывают ряд ограничений на метод, которыми являются максимальное значение измеряемой теплопроводности  $\sim 2$  Вт/(м К) и температурный диапазон от  $-20$  до  $80^\circ\text{C}$ .

В то же время возможность расширения температурного диапазона метода ТМ-ДСК от  $-100$  до  $230^\circ\text{C}$  с использованием боросиликатного стекла в качестве образца для сравнения, а также расширенный интервал измерения теплопроводности от  $0.1$  до  $4$  Вт/(м К) обуславливают востребованность данного метода. Отдельно следует отметить, что возможность анализировать образцы малых габаритов при использовании метода ТМ-ДСК обеспечивает его применимость для контроля элементов, вырезанных из изделия в различных направлениях.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и образования РФ № 075-03-2023-032.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li H., Zhu Q., Liu G., Zhu Q. Intrinsically and Extrinsic Anisotropic Heat Transport in Bulk Materials and Nanostructures: A Review // Int. J. Heat Mass Transfer. 2022. V. 196. P. 123307.
2. Tian W., Qi L., Fu M.W. Multi-scale and Multi-step Modeling of Thermal Conductivities of 3D Braided Composites // Int. J. Mech. Sci. 2022. V. 228. P. 107466.
3. Chen J. Effects of Different Factors on the Heat Conduction Properties of Carbon Films and Fibers // East European Journal of Physics. 2022. № 2. P. 91.
4. Guo Y., Ruan K., Shi X., Yang X. Factors Affecting Thermal Conductivities of the Polymers and Polymer Composites: A Review // Composites Science and Technology. 2020. V. 193. P. 108134.
5. Zhai S., Zhang P., Xian Y., Zeng J. Effective Thermal Conductivity of Polymer Composites: Theoretical Models and Simulation Models // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 117. P. 358.
6. Chen H., Ginzburg V.V., Yang J., Yang Y., Liu W., Huang Y., Du L., Chen B. Thermal Conductivity of Polymer-based Composites: Fundamentals and Applications // Progress in Polymer Science. 2016. V. 59. P. 41.
7. Zhou T., Zhao Y., Rao Z. Fundamental and Estimation of Thermal Contact Resistance between Polymer Ma-

- trix Composites: A Review // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2022. V. 189. P. 122701.
8. *Yang M., Li X., Yuan J., Wen Z., Kang G.* A Comprehensive Study on the Effective Thermal Conductivity of Random Hybrid Polymer Composites // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2022. V. 182. P. 121936.
  9. *Wu Q., Liu C., Xu Y., Li G., Zhang H., Huang J., Miao J.* Carbon Fiber Reinforced Elastomeric Thermal Interface Materials for Spacecraft // *Carbon*. 2022. V. 187. P. 432.
  10. *Wunderlich B.* Thermal Analysis of Polymeric Materials. Berlin—Heidelberg—N.Y.: Springer, 2005. 894 p.
  11. *Tritt T.M.* Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. N.Y.: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2004. 290 p.
  12. *Solorzano E., Reglero J.A., Rodriguez-Perez M.A., Lehmus D., Wichmann M., De Saja J.A.* An Experimental Study on the Thermal Conductivity of Aluminium Foams by Using the Transient Plane Source Method // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2008. V. 51. P. 6259.
  13. *Assael M.J., Antoniadis K.D., Tzetzis D.* The Use of the Transient Hot-wire Technique for Measurement of the Thermal Conductivity of an Epoxy-resin Reinforced with Glass Fibers and/or Carbon Multi-walled Nanotubes // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. № 15–16. P. 3178.
  14. *Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbot G.L.* FLASH Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. P. 1679.
  15. *Chiu J., Fair P.G.* Determination of Thermal Conductivity by Differential Scanning Calorimetry // *Thermo-chimica Acta*. 1979. V. 24. № 2. P. 267.
  16. *Cahill D.G.* Thermal Conductivity Measurement from 30 to 750 K: The 3 $\omega$  Method // *Review of Scientific Instruments*. 1990. V. 61. P. 802.
  17. *Govorkov S., Ruderman W., Horn M.W., Goodman R.B., Rothschild M.* A New Method for Measuring Thermal Conductivity of Thin Films // *Review of Scientific Instruments*. 1997. V. 68. P. 3828.
  18. *Jackson W.B., Amer N.M., Boccara A.C., Fournier D.* Photothermal Deflection Spectroscopy and Detection // *Applied Optics*. 1981. V. 20. P. 1333.
  19. *Jeona P.S., Kima J.H., Kimb H.J., Yoob J.* Thermal Conductivity Measurement of Anisotropic Material Using Photothermal Deflection Method // *Thermo-chimica Acta*. 2008. V. 477. P. 32.
  20. *Kuwahara M., Suzuki O., Takada S., Hata N., Fons P., Tominaga J.* Thermal Conductivity Measurements of Low- $k$  Films Using Thermoreflectance Phenomenon // *Microelectronic Engineering*. 2008. V. 85. P. 796.
  21. *Li H., Zhu Q., Liu G., Zhu Q.* Intrinsically and Extrinsicly Anisotropic Heat Transport in Bulk Materials and Nanostructures: A Review // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2022. V. 196. P. 123307.
  22. *Brennan W.P., Miller B., Whitewell J.C.* Thermal Conductivity Measurements with the Differential Scanning Calorimeter // *J. Appl. Polym. Sci.* 1968. V. 21. P. 1800.
  23. *Blaine R.L., Cassel R.B.* Precision and Bias of the ASTM Test E1952 for Thermal Conductivity by Modulated Temperature DSC. Delaware: Thermal Library Application Brief TA265, TA Instruments New Castle, 2001. P. 26.
  24. *Cecen V., Tavman I.H., Kok M., Aydogdu Y.* Epoxy- and Polyester-based Composites Reinforced with Glass, Carbon, and Aramid Fabrics: Measurement of Heat Capacity and Thermal Conductivity of Composites by Differential Scanning Calorimetry // *Polymer Composites*. 2009. V. 30. № 9. P. 1299.
  25. *Hu M., Yu D., Wei J.* Thermal Conductivity Determination of Small Polymer Samples by Differential Scanning Calorimetry // *Polymer Testing*. 2007. V. 26. № 3. P. 333.
  26. *Kalogiannakis G., Van Hemelrijck D., Van Assche G.* Measurements of Thermal Properties of Carbon/Epoxy and Glass/Epoxy Using Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry // *Journal of Composite Materials*. 2004. V. 38. № 2. P. 163.
  27. ASTM E1952-17. Standard Test Method for Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. Annual Book of ASTM Standards. USA, 2017. V. 14.01. 7 p.
  28. ГОСТ Р 57830-2017. Композиты. Определение теплопроводности и температуропроводности методом дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией. М.: Стандартинформ, 2017. 16 с.
  29. ASTM C518-21. Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus. Annual Book of ASTM Standards. USA, 2021. V. 04.06. 16 p.
  30. *Sun Y., Lyu B., Yan B., Jiang G., Ma P.* Preparation and Characterization of 3D Flexible High-distance Spacer Fabric/Foam Composite // *Composite Structures*. 2021. V. 261. P. 113549.
  31. *Walbrück K., Drewier L., Witzleben S., Stephan D.* Factors Influencing Thermal Conductivity and Compressive Strength of Natural Fiber-reinforced Geopolymer Foams // *Open Ceramics*. 2021. V. 5. P. 100065.
  32. *Kyaw Oo D'Amore G., Marino A., Kaspar J.* Numerical Modeling of Fire Resistance Test as a Tool to Design Lightweight Marine Fire Doors: A Preliminary Study // *Journal of Marine Science and Engineering*. 2020. V. 8. № 7. P. 520.
  33. *Bergman T.L., Lavine A.S., Incropera F.P., Dewitt D.P.* Fundamentals of Heat and Mass Transfer. 7th ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2011. 1080 p.
  34. *Gomes M.G., Flores-Colen I., da Silva F., Pedroso M.* Thermal Conductivity Measurement of Thermal Insulating Mortars with EPS and Silica Aerogel by Steady-state and Transient Methods // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 172. P. 696.
  35. *Salmon D.R., Tye R.P.* An Inter-comparison of a Steady-state and Transient Methods for Measuring the Thermal Conductivity of Thin Specimens of Masonry Materials // *Journal of Building Physics*. 2011. V. 34. № 3. P. 247.
  36. *Хамидуллин О.Л., Низамиев Р.Р., Балькаев Д.А., Амирова Л.М.* Определение теплопроводности полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией // *Тепловые процессы в технике*. 2022. Т. 14. № 4. С. 186.
  37. *Popov I.A., Konstantinov D.Yu., Zhukova Yu.V., Chorny A.D.* Thermal Conductivity and Specific Heat of Carbon-plastic Polymer Composite Materials // *High Temperature Material Processes*. 2022. V. 26. № 4. P. 25.
  38. *Попов И.А., Константинов Д.Ю., Кузин А.А., Русских М.Д.* Исследование теплофизических свойств углепластиковых полимерных композитных материалов // *Тепловые процессы в технике*. 2022. Т. 14. № 3. С. 116.



УДК 539.3

## ТЕПЛОВОЕ СОСТОЯНИЕ ОБЛАСТИ С ТЕРМОИЗОЛИРОВАННОЙ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЕЙ

© 2023 г. Э. М. Карташов\*

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

\*E-mail: professor.kartashov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 24.07.2023 г.

Разработаны математически модельные представления температурного эффекта в областях с термоизолированной движущейся границей. Сформулированы граничные условия теплоизоляции движущейся границы как для локально равновесных процессов теплопереноса в рамках классической феноменологии Фурье, так и для более сложных локально-неравновесных процессов в рамках феноменологии Максвелла–Каттанео–Лыкова–Вернотта, учитывающих конечную скорость распространения теплоты. Рассмотрена прикладная задача теплопроводности и теории теплового удара для области с движущейся термоизолированной границей, свободной от внешних и внутренних воздействий. Получено точное аналитическое решение сформулированных математических моделей для уравнений гиперболического типа. Используются методы и теоремы операционного исчисления, контурные интегралы Римана–Меллина при вычислении оригиналов сложных изображений с двумя точками ветвления. Предложен математический аппарат эквивалентности функциональных конструкций для оригиналов полученных операционных решений. Показано, что наличие термоизолированной движущейся границы приводит к появлению в области градиента температуры и, следовательно, к появлению в области температурного поля и соответствующих ему термодинамических напряжений, имеющих волновой характер. Приведен численный эксперимент и показана возможность перехода от одной формы аналитического решения температурной задачи к другой эквивалентной форме. Описанный эффект проявляется как для уравнений параболического типа на основе классической феноменологии Фурье, так и для уравнений гиперболического типа на основе обобщенной феноменологии Максвелла–Каттанео–Лыкова–Вернотта.

DOI: 10.31857/S004036442305006X

### ВВЕДЕНИЕ

Автор впервые столкнулся с излагаемым ниже эффектом возникновения градиента концентрации в области с движущейся во времени непроницаемой границей при изучении явления адсорбционного понижения прочности и долговечности хрупких полимеров в поверхностно-активных средах [1]. Изучение литературы показало, что данное явление затрагивает многие области науки и техники и по существу до настоящего времени в печати практически не описано. Применительно к тепловым процессам будет показано, что в области с движущейся термоизолированной границей, несмотря на отсутствие внутренних и внешних источников теплоты, возникает градиент температуры. Стохастический анализ данного эффекта для среднего значения температуры на основе анализа соответствующей дисперсии показал подобие поведения дисперсии поведению среднего значения возникших в области температурных напряжений, создающих риски возникновения трещин и возможного начала разрушения материала [2].

Остановимся кратко на температурных задачах в областях с движущимися во времени границами. Круг вопросов, при рассмотрении которых приходится сталкиваться с краевыми задачами нестационарной теплопроводности в областях типа  $[0, y(t)]$ ,  $t > 0$  или  $[y(t), \infty)$ ,  $t > 0$ , где  $y(t)$  – непрерывная функция, весьма широк.

Подобные проблемы возникают при теоретическом изучении процессов переноса энергии, связанных с изменением агрегатного состояния вещества, в теории прочности, теории плотин, механике почв, термике нефтяных пластов, электродинамических задачах, задачах фильтрации, теории зонной очистки материалов, кинетической теории роста кристаллов, термомеханике при изучении теплового удара и т.д. [3].

С математической точки зрения, краевые задачи переноса в области с движущимися границами принципиально отличны от классических. Вследствие зависимости границы области от времени к этому типу задач неприменимы классические методы уравнений математической физики, так как,

оставаясь в рамках этих методов, не удается согласовать решение уравнения теплопроводности с движением границы области. Этим объясняется тот факт, что в теории теплопроводности к настоящему времени рассмотрены лишь простейшие случаи с равномерно движущейся границей или частично с корневой зависимостью.

Пусть  $\bar{\Omega}_t$  – нецилиндрическая область, сечение которой плоскостью-характеристикой  $t = \text{const} \geq t_0 > 0$ , есть выпуклая область  $D_t$  изменения  $M(x, y, z)$  с границей  $S_t$ , зависящей от времени  $t \geq 0$ ;  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к  $S_t$ , вектор, непрерывный в точках  $S_t$ , так что  $\bar{\Omega}_t = \{M \in \bar{D}_t = D_t + S_t, t \geq 0\}$ . Пусть  $T(M, t)$  – температурная функция, удовлетворяющая условиям задачи

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a\Delta T(M, t) + f(M, t), \quad M \in D_t, \quad t > 0; \\ T(M, t)|_{t=0} &= \Phi_0(M), \quad M \in \bar{D}_{t=0}; \\ \beta_1 \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} + \beta_2 T(M, t) &= \varphi(M, t), \quad M \in S_t, \quad t \geq 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь

$$\begin{aligned} f(M, t) &\in C^0(\bar{\Omega}_t); \quad \Phi_0(M) \in C^1(\bar{\Omega}_t); \\ \varphi(M, t) &\in C^0(S_t, t \geq 0); \quad \beta_1^2 + \beta_2^2 > 0. \end{aligned}$$

Искомое решение:  $T(M, t) \in C^2(\Omega_t) \cap C^0(\bar{\Omega}_t)$ ,  $\text{grad}_M T(M, t) \in C^0(\bar{\Omega}_t)$ .

Граничное условие (1) включает случаи температурного нагрева, теплового нагрева, нагрева средой (или охлаждения во всех трех случаях). Если  $\bar{D}$  – каноническая область с неподвижной границей  $S$  (упругое полупространство, бесконечная пластина, цилиндр, шар и т.д.), то условие теплоизоляции границы  $S$  области  $D$  записывается в виде

$$\left. \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} \right|_{M \in S} = 0, \quad t > 0$$

и является классическим граничным условием в теплопроводности при постановке соответствующих задач для уравнений параболического типа. Однако наличие движущейся границы принципиально меняет вид граничного условия ее теплоизоляции и это обстоятельство не учитывается в печати в различного рода приложениях, связанных с теплоизоляцией движущейся границы.

Для вывода указанного условия рассмотрим область  $\Omega_t = (0 < z < y(t), t > 0)$ , где  $y(t)$  – непрерывно-дифференцируемая функция,  $v(t) = dy(t)/dt$  – скорость перемещения границы,  $T(z, t)$  – температурное поле в  $\Omega_t$ ,  $F(z, t)$  – непрерывно распределенный в  $\Omega_t$  нестационарный источник теплоты ( $F(z, t)/cp = f(z, t)$ ). Имеем для  $\Omega_t$ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + f(z, t), \quad (z, t) \in \Omega_t. \quad (2)$$

Запишем уравнение теплового баланса в момент времени  $(t + \Delta t)$ , считая границу  $z = y(t)$  теплоизолированной:

$$\begin{aligned} -\lambda \frac{\partial T(0, t)}{\partial z} \Delta t + cp \Delta t \int_0^{y(t)+\Delta y} f(z, t) dz &= \\ = cp \int_0^{y(t)} [T(z, t + \Delta t) - T(z, t)] dz &+ \\ + cp \int_{y(t)}^{y(t)+\Delta y} T(z, t + \Delta t) dz. & \end{aligned}$$

Ко второму интегралу справа применим теорему о среднем:

$$\begin{aligned} -a \frac{\partial T(0, t)}{\partial z} \Delta t + \Delta t \int_0^{y(t)+\Delta y} f(z, t) dz &= \\ = \int_0^{y(t)} [T(z, t + \Delta t) - T(z, t)] dz &+ \\ + T(z, t + \Delta t)|_{z=y+\theta \Delta y} \Delta y, & \end{aligned}$$

где  $0 < \theta < 1$ . Разделив обе части равенства на  $\Delta t$  и перейдя к пределу при  $\Delta t \rightarrow 0$ , получаем

$$\begin{aligned} -a \frac{\partial T(0, t)}{\partial z} + \int_0^{y(t)} f(z, t) dz &= \\ = \int_0^{y(t)} \frac{\partial T}{\partial t} dz + v(t) T(z, t)|_{z=y(t)}. & \end{aligned}$$

Подставим под знак интеграла вместо  $\partial T/\partial t$  правую часть уравнения теплопроводности (2), произведем интегрирование и приведем подобные члены. В результате окончательно получаем условие

$$\left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=y(t)} + \frac{v(t)}{a} T(z, t)|_{z=y(t)} = 0, \quad t > 0, \quad (3)$$

которое и представляет собой условие тепловой изоляции для подвижной границы. Если скорость движения границы  $v(t) = 0$ , то приходим к условию  $(\partial T/\partial n)|_S = 0$ , означаемому теплоизоляцией неподвижной граничной поверхности.

С конца 60-х гг. прошлого столетия появляются систематические публикации по гиперболическим моделям переноса с учетом конечной скорости распространения теплоты [4–18]. Сейчас популярно выделять большой класс моделей, основанных на уравнении

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} &= a\Delta T(M, t) - \tau_r \frac{\partial^2 T(M, t)}{\partial t^2}, \\ (M, t) &\in \Omega_t, \end{aligned} \quad (4)$$



где  $\tau_r$  – время релаксации теплового потока, связанное со скоростью распространения теплоты соотношением  $v_r = \sqrt{a/\tau_r}$ . Краевыми задачами для уравнения (4) описываются высокоинтенсивный теплообмен в устройствах импульсной и лазерной техники; лазерная обработка металлов; процессы плазменного напыления; процессы, происходящие в энергетических каналах ядерных реакторов и в псевдооживленном слое, в дисперсных системах и зернистых материалах, в слоистых полупроводниковых структурах; при описании электронной теплопроводности и в высокотемпературной плазме; математическом моделировании фронтовых процессов терморазложения; в кристаллах катализаторов и при выращивании гомоэпитаксиальных пленок германия, возникающих в ходе экзотермических химических реакций и др. В [19] изучены вопросы корректной постановки краевых задач для уравнений (4): показано, что запись граничных условий второго и третьего родов существенно отличается от (1) для уравнений параболического типа. Однако вопрос о теплоизоляции движущейся границы для уравнения (4) до сих пор остается открытым. С этой целью рассмотрим феноменологическое соотношение Максвелла–Каттанео–Лыкова–Вернотта [4, 6, 7]

$$\mathbf{q}(M, t) = -\lambda \nabla T(M, t) - \tau_r \frac{\partial \mathbf{q}(M, t)}{\partial t},$$

лежащее в основе аналитической теории локально-неравновесных процессов переноса теплоты в нецилиндрической области. Запишем это равенство в виде

$$\left(1 + \tau_r \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathbf{q}(M, t) = -\lambda \nabla T(M, t), \quad M \in D, \quad t > 0, \quad (5)$$

или

$$\mathbf{q}(M, t + \tau_r) = -\lambda \nabla T(M, t), \quad M \in D, \quad t > 0, \quad (6)$$

используя разложение в ряд Маклорена (5) функции  $\mathbf{q}(M, t + \tau_r)$  в окрестности точки  $\tau_r = 0$ . Соотношение (6) можно переписать в виде

$$\mathbf{q}(M, t) = -\lambda \nabla T(M, t - \tau_r), \quad M \in D_{t-\tau_r}, \quad t > \tau_r. \quad (7)$$

Используя уравнение энергии

$$\frac{c\rho \partial T(M, t)}{\partial t} = -\operatorname{div}[\mathbf{q}(M, t)]$$

и соотношение (7), уравнение (4) можно записать в виде

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = a \Delta T(M, t - \tau_r), \quad M \in D_{t-\tau_r}, \quad t > \tau_r. \quad (8)$$

Рассмотрим теперь исследуемую область  $z > y(t)$ ,  $t > 0$ , в которой (8) имеет вид

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(z, t - \tau_r)}{\partial z^2}, \quad z > y(t - \tau_r), \quad t > \tau_r. \quad (9)$$

При постоянных начальных условиях, отсутствии внутренних источников теплоты и внешних условий нагрева, при теплоизоляции движущейся границы справедливо условие

$$c\rho \int_{y(t-\tau_r)}^{\infty} T(z, t) dz = \text{const}, \quad t > \tau_r. \quad (10)$$

Дифференцируя обе части (10) по  $t$  и используя уравнение (9), приходим к соотношению

$$\left[ \frac{\partial T(z, t - \tau_r)}{\partial z} + \frac{1}{a} \frac{dy(t - \tau_r)}{dt} T(z, t) \right]_{z=y(t-\tau_r)} = 0, \quad t > \tau_r,$$

которое можно переписать в виде

$$\left[ \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} + \frac{v(t)}{a} T(z, t + \tau_r) \right]_{z=y(t)} = 0, \quad t > 0. \quad (11)$$

Выражение (11) является условием теплоизоляции движущейся границы для локально-неравновесных процессов переноса теплоты, описываемых уравнениями гиперболического типа. В частных случаях (локально-равновесные процессы,  $\tau_r = 0$ ) или для области цилиндрического типа ( $v(t) = 0$ ) приходим к условиям теплоизоляции, рассмотренным выше.

### ЭФФЕКТ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ В ОБЛАСТИ С ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННОЙ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЕЙ

Граничные условия (3), (11) в соответствующих модельных представлениях нестационарной теплопроводности приводят к возникновению градиента температуры в области и, как следствие, появлению соответствующих термоупругих напряжений, несмотря на отсутствие внешнего и внутреннего тепловых воздействий. Формально возникает представление о невозможности проявления указанного эффекта, однако аналитические решения модельных задач показывают обратное. В связи с этим рассмотрим упругое полупространство  $z > l + vt$ ,  $t > 0$  с равномерно движущейся теплоизолированной границей при отсутствии внешних и внутренних тепловых нагрузок в постановке тепловой задачи для уравнения гиперболического типа:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \tau_r \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}, \quad z > l + vt, \quad t > 0; \quad (12)$$

$$T(z, t)|_{t=0} = T_0, \quad \frac{\partial T(z, t)}{\partial t}|_{t=0} = 0, \quad z \geq l; \quad (13)$$

$$\left[ \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} + \frac{v}{a} T(z,t + \tau_r) \right]_{z=l+vt} = 0, \quad t > 0; \quad (14)$$

$$|T(z,t)| < \infty, \quad z \geq l + vt, \quad t \geq 0. \quad (15)$$

Граничное условие (14) можно записать в виде

$$\left[ \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} + \frac{v}{a} T(z,t) + \frac{v\tau_r}{a} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} \right]_{z=l+vt} = 0, \quad (16)$$

$$t > 0.$$

Введем безразмерные переменные

$$z' = \frac{z-l}{l}, \quad \tau = \frac{at}{l^2}, \quad v_0 = \frac{vl}{a},$$

$$\tau_0 = \frac{a\tau_r}{l^2}, \quad T^*(z', \tau) = \frac{1}{T_0} [T(z,t) - T_0]$$

и подвижную систему координат  $\xi = z' - v_0\tau$ ,  $\tau > 0$ , полагая  $T^*(z', \tau) = W(\xi, \tau)$ .

Соотношения (12)–(16) теперь получают вид

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = (1 - \tau_0 v_0^2) \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + v_0 \frac{\partial W}{\partial \xi} + \quad (17)$$

$$+ 2v_0\tau_0 \frac{\partial^2 W}{\partial \xi \partial \tau} - \tau_0 \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2} = 0, \quad \xi > 0, \quad \tau > 0;$$

$$W(\xi, \tau)|_{\tau=0} = 0, \quad \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = \quad (18)$$

$$= v_0 \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq 0;$$

$$(1 - \tau_0 v_0^2) \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \quad (19)$$

$$= -v_0 \left[ W(\xi, \tau) + \tau_0 \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \tau} + 1 \right]_{\xi=0}, \quad \tau > 0;$$

$$|W(\xi, \tau)| < \infty, \quad \xi \geq 0, \quad \tau \geq 0. \quad (20)$$

В пространстве изображений по Лапласу

$$\bar{W}(\xi, p) = \int_0^\infty W(\xi, \tau) \exp(-p\tau) d\tau$$

операционное решение преобразованной задачи (17)–(20)

$$(1 - \tau_0 v_0^2) \frac{d^2 \bar{W}}{d\xi^2} + v_0(1 + 2\tau_0 p) \frac{d\bar{W}}{d\xi} - \quad (21)$$

$$- p(1 + \tau_0 p) \bar{W} = 0, \quad \xi > 0;$$

$$(1 - \tau_0 v_0^2) \frac{d\bar{W}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = -v_0 \left[ (1 + \tau_0 p) \bar{W} + \frac{1}{p} \right]_{\xi=0},$$

$$|\bar{W}(\xi, p)| < \infty, \quad \xi \geq 0,$$

запишем в виде

$$\bar{W}(\xi, p) = \bar{\Psi}_1(\xi, p) \bar{\Psi}_2(\xi, p). \quad (21)$$

Здесь

$$\bar{\Psi}_1(\xi, p) = \frac{v_0}{\left[ (-v_0/2) + \sqrt{\tau_0 \sqrt{(p+2\alpha)(p+2\beta)}} \right]} \times \quad (22)$$

$$\times \exp \left[ -\frac{(v_0/2)\xi}{1 - \tau_0 v_0^2} \right],$$

$$\bar{\Psi}_2(\xi, p) = \frac{1}{p} \times \quad (23)$$

$$\times \exp \left\{ -\left[ \frac{\xi \sqrt{\tau_0}}{1 - \tau_0 v_0^2} \sqrt{(p+2\alpha)(p+2\beta)} + \frac{\tau_0 v_0 \xi}{1 - \tau_0 v_0^2} p \right] \right\},$$

$$\alpha = \frac{1}{4\tau_0} (1 + \sqrt{1 - \tau_0 v_0^2}), \quad \beta = \frac{1}{4\tau_0} (1 - \sqrt{1 - \tau_0 v_0^2}).$$

Для нахождения оригиналов изображений (22), (23) рассмотрим предварительно преобразования операционного исчисления, представляющие интерес при рассмотрении гиперболических моделей переноса. В [3] приведен оригинал изображения

$$\frac{1}{p} \exp \left[ -\xi \sqrt{(p+2\alpha)(p+2\beta)} \right] \leftarrow \quad (24)$$

$$\leftarrow \left[ \exp(-\rho\xi) + \sigma \xi \int_{\xi}^t \exp(-\rho\tau) \frac{I_1(\sigma \sqrt{\tau^2 - \xi^2})}{\sqrt{\tau^2 - \xi^2}} d\tau \right] \times$$

$$\times \eta(t - \xi) = W_1(\xi, t) \eta(t - \xi),$$

где  $\sigma = \alpha - \beta$ ,  $\rho = \alpha + \beta$ ,  $I_1(z)$  – модифицированная функция Бесселя,  $\eta(z)$  – функция Хевисайда. В то же время, вычисляя оригинал изображения слева в (24) с помощью контурного интеграла Римана–Меллина с двумя точками ветвления по методике, развитой в [3], находим

$$\frac{1}{p} \exp \left[ -\xi \sqrt{(p+2\alpha)(p+2\beta)} \right] \leftarrow \quad (25)$$

$$\leftarrow \left\{ \exp(-2\xi\sqrt{\alpha\beta}) - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\sigma} \frac{\sin \xi \sqrt{y(2\sigma - y)}}{y + 2\beta} dy \right\} \times$$

$$\times \exp[-(y + 2\beta)t] \eta(t - \xi) = W_2(\xi, t) \eta(t - \xi).$$

Покажем, что  $W_1(\xi, t) = W_2(\xi, t)$ .

Имеем

$$W_1(\xi, t) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ -\int_{\xi}^t \exp(-\rho\tau) I_0(\sigma \sqrt{\tau^2 - \xi^2}) d\tau \right] = \quad (26)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ -\int_{\xi}^t \exp(-\rho\tau) J_0(\sigma \sqrt{\xi^2 - \tau^2}) d\tau \right].$$

Продифференцируем обе части (26) по  $t$ :

$$[W_1(\xi, t)]'_t = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ -\exp(-\rho t) J_0(\sigma \sqrt{\xi^2 - t^2}) \right] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ -\exp(-2\beta t) \exp(-\sigma t) J_0(\sigma \sqrt{\xi^2 - t^2}) \right].$$

Воспользуемся далее достаточно редким интегралом [3]

$$\int_0^a \frac{\exp(-px)}{\sqrt{ax-x^2}} \operatorname{cosec} \sqrt{ax-x^2} dx = \pi \exp(-ap/2) J_0 \left( \frac{a}{2} \sqrt{c^2-p^2} \right).$$

Отсюда

$$[W_1(\xi, t)]'_t = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\sigma} \sin \xi \sqrt{y(2\sigma-y)} \exp[-(y+2\sigma)t] dy. \tag{27}$$

Интегрируя обе части (27) по  $t$  и используя для нахождения постоянной интегрирования теорему о конечном значении  $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{p \rightarrow 0} p \bar{f}(p)$ , дающую в (25)  $C = \exp(-2\xi\sqrt{\alpha\beta})$ , получаем окончательно

$$W_1(\xi, t) = \exp(-2\xi\sqrt{\alpha\beta}) - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\sigma} \frac{\sin \xi \sqrt{y(2\sigma-y)}}{y+2\beta} \times \exp[-(y+2\beta)t] dy = W_2(\xi, t).$$

Таким образом, находим оригинал

$$\frac{1}{p} \exp \left[ -\frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1-\tau_0 v_0^2} \sqrt{(p+2\alpha)(p+2\beta)} \right] \leftarrow \left\{ \exp \left[ -\frac{(v_0/2)\xi}{1-\tau_0 v_0^2} \right] - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\sigma} \frac{1}{y+2\beta} \times \sin \frac{\xi\sqrt{\tau_0} \sqrt{y(2\sigma-y)}}{1-\tau_0 v_0^2} \exp[-(y+2\beta)\tau] dy \right\} \times \eta \left( \tau - \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1-\tau_0 v_0^2} \right). \tag{28}$$

Теперь, используя (28), получаем оригинал изображения  $\bar{\Psi}_2(\xi, p)$ (28):

$$\Psi_2(\xi, \tau) = \left\{ \exp \left[ -\frac{(v_0/2)\xi}{1-\tau_0 v_0^2} \right] - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\sigma} \frac{1}{y+2\beta} \sin \frac{\xi\sqrt{\tau_0} \sqrt{y(2\sigma-y)}}{1-\tau_0 v_0^2} \times \exp \left[ -(y+2\beta) \left( \tau - \frac{\tau_0 v_0 \xi}{1-\tau_0 v_0^2} \right) \right] dy \right\} \times \eta \left( \tau - \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1-\tau_0 v_0^2} \right).$$

Оригинал изображения  $\bar{\Psi}_1(\xi, p)$  (22) имеет вид

$$\Psi_1(\xi, \tau) = \exp \left( -\frac{(v_0/2)\xi}{1-\tau_0 v_0^2} \right) \times \left[ \frac{v_0\sqrt{\tau_0}}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{2\beta}{v_0^2}}^{2\alpha} \frac{\sqrt{(2\alpha-y)(y-2\beta)} \exp(-y\tau)}{(v_0^2/4) + \tau_0(2\alpha-y)(y-2\beta)} dy \right].$$

Искомый оригинал изображения  $\bar{W}(\xi, p)$ (26) теперь будет иметь вид

$$W(\xi, \tau) = \left[ \int_{\frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1-\tau_0 v_0^2}}^{\tau} \Psi_1(\xi, \tau-\tau') \Psi_2(\xi, \tau') d\tau' \right] \times \eta \left( \tau - \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1-\tau_0 v_0^2} \right). \tag{29}$$

На рис. 1 приведены кривые зависимости температурной функции (29) от  $\tau$  в сечении  $\xi = 1$  при  $\tau_0 = 0.25$  для различных  $v_0$ . Кривые на рис. 1 наглядно показывают особенности тепловой реакции области для локально-неравновесных процессов (в аналитическом решении (29) присутствует функция Хевисайда, объясняющая задержку начала распространения теплоты в фиксированном сечении).

### ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОБЛАСТИ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ (29)

Следующий шаг – исследование термической реакции области  $\bar{\Omega}_t = (z \geq l + vt, t \geq 0)$  с движущейся термоизолированной границей в рамках модельной задачи (12)–(15). Рассматривается, как и выше, упругое полупространство, что

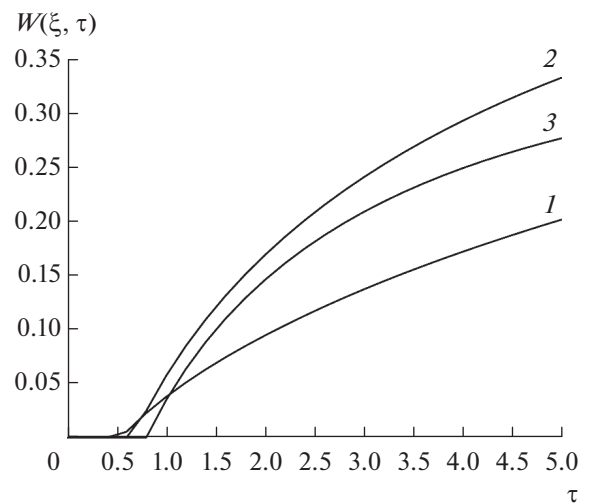


Рис. 1. Зависимости температурной функции  $W(\xi, \tau)$  (29) от  $\tau$  в сечении  $\xi = 1$  при  $\tau_0 = 0.25$  для различных  $v_0$ : 1 – 0.16, 2 – 0.5, 3 – 0.75.

представляет практический интерес для многих направлений науки и техники, описанных в [19, 20]. Запишем определяющие соотношения динамической термоупругости для области  $\bar{\Omega}_t = \{M(x, y, z) \in \bar{D}_t = D_t + S_t, t \geq 0\}$  с температурной функцией  $T(M, t)$ . Пусть  $T_0$  – начальная температура, при которой область находится в недеформированном и ненапряженном состоянии;  $\sigma_{ij}(M, t)$ ,  $\varepsilon_{ij}(M, t)$ ,  $U_i(M, t) (i = x, y, z)$  – соответственно компоненты тензоров напряжения, деформации и вектора перемещения, удовлетворяющие основным уравнениям (несвязанной) термоупругости (в индексных обозначениях) [19, 20]:

$$\sigma_{ij,j}(M, t) = \rho \dot{U}_i(M, t), \quad (30)$$

$$\varepsilon_{ij}(M, t) = (1/2)[U_{i,j}(M, t) + U_{j,i}(M, t)], \quad (31)$$

$$\sigma_{ij}(M, t) = 2\mu\varepsilon_{ij}(M, t) + [\lambda\varepsilon_{ii}(M, t) - (3\lambda + 2\mu)\alpha_T(T(M, t) - T_0)]\delta_{ij}. \quad (32)$$

Здесь  $\rho$  – плотность;  $\mu = G$ ,  $G$  – модуль сдвига;  $\lambda = 2G\nu/(1 - 2\nu)$  – изотермические коэффициенты Ламе;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $2G(1 + \nu) = E$ ,  $E$  – модуль Юнга;  $\alpha_T$  – коэффициент линейного теплового расширения;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера;  $\varepsilon_{ii}(M, t) = \bar{e}(M, t) = U_{i,i}(M, t)$  – объемная деформация, связанная с суммой нормальных напряжений  $\bar{\sigma}(M, t) = \sigma_{nn}(M, t) (n = x, y, z)$  соотношением

$$\bar{e}(M, t) = \frac{1 - 2\nu}{E}\bar{\sigma}(M, t) + 3\alpha_T[T(M, t) - T_0]. \quad (33)$$

Для случая одномерного движения  $M = M(z, t)$ ,  $z > l + vt, t > 0$  имеем из (30)–(33)

$$U_x = U_y = 0, \quad U_z = U_z(z, t), \quad \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0,$$

$$\varepsilon_{zz}(z, t) = \partial U_z(z, t)/\partial z = [1/(1 - \nu)] \times \{[(1 - 2\nu)/(2G)]\sigma_{zz}(z, t) + (1 + \nu)\alpha_T[T(z, t) - T_0]\},$$

$$\frac{\partial \sigma_{zz}(z, t)}{\partial z} = \rho \frac{\partial^2 U_z(z, t)}{\partial t^2}.$$

Дифференцируя последнее соотношение по  $z$  и подставляя значение  $\partial U_z(z, t)/\partial z$ , приходим к уравнению вида

$$\frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial z^2} - \frac{1}{v_p^2} \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial t^2} = \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \alpha_T \rho \times \frac{\partial^2 [T(z, t) - T_0]}{\partial t^2}, \quad z > l + vt, \quad t > 0, \quad (34)$$

с краевыми условиями

$$\sigma_{zz}(z, t)|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_{zz}(z, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0, \quad z \geq l; \quad (35)$$

$$\sigma_{zz}(z, t)|_{z=l+vt} = 0, \quad t > 0, \quad (36)$$

$$|\sigma_{zz}(z, t)| < \infty, \quad z \geq l + vt, \quad t \geq 0.$$

В (34)  $v_p = \sqrt{2G(1 - \nu)/[\rho(1 - 2\nu)]} = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$  – скорость распространения волны расширения в упругой среде, близкая к скорости звука. Остальные компоненты тензора напряжения, отличные от нуля, согласно (30)–(32), имеют вид

$$\sigma_{xx}(z, t) = \sigma_{yy}(z, t) = \frac{\nu}{1 - \nu} \sigma_{zz}(z, t) - \frac{E\alpha_T [T(z, t) - T_0]}{1 - \nu}.$$

При этом

$$\varepsilon_{zz}(z, t) = \frac{1 - 2\nu}{2G(1 - \nu)} \sigma_{zz}(z, t) + \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \alpha_T [T(z, t) - T_0].$$

Функция  $T(z, t)$  в (34)–(36) удовлетворяет условиям (12)–(15). Для решения задачи (34)–(36) перейдем в систему координат  $(z', \tau)$  по приведенным выше соотношениям, полагая при этом

$$\alpha_0 = \nu_p l/a, \quad S_T = \alpha_T(3\lambda + 2\mu) = \frac{\alpha_T E}{(1 - 2\nu)},$$

$$\sigma_{z'z'}(z', \tau) = \frac{\sigma_{zz}(z, t)}{S_T T_0}.$$

Опуская промежуточные выкладки перехода, введем далее подвижную систему координат  $\xi = z' - v_0 \tau$ , полагая  $\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = \sigma_{z'z'}(z', \tau)$ ,  $T^*(z', \tau) = W(\xi, \tau)$ . Соотношения (34)–(36) теперь записываются в виде

$$(\alpha_0^2 - v_0^2) \frac{\partial^2 \sigma_{\xi\xi}}{\partial \xi^2} + 2v_0 \frac{\partial^2 \sigma_{\xi\xi}}{\partial \xi \partial \tau} - \frac{\partial^2 \sigma_{\xi\xi}}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2} - 2v_0 \frac{\partial^2 W}{\partial \xi \partial \tau} + v_0^2 \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2}, \quad \xi > 0, \quad \tau > 0; \quad (37)$$

$$\begin{cases} \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)|_{\tau=0} = \frac{\partial \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, & \xi \geq 0, \\ \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)|_{\xi=0} = 0, & \tau > 0, \quad |\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)| < \infty, \\ \xi \geq 0, & \tau \geq 0. \end{cases} \quad (38)$$

В пространстве изображений по Лапласу

$\bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, p) = \int_0^\infty \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) \exp(-p\tau) d\tau$  соотношения (37), (38) представляются в виде

$$(\alpha_0^2 - v_0^2) \frac{d^2 \bar{\sigma}_{\xi\xi}}{d\xi^2} + 2v_0 p \frac{d\bar{\sigma}_{\xi\xi}}{d\xi} - p^2 \bar{\sigma}_{\xi\xi} = \frac{p(p + v_0^2)}{1 - \tau_0 v_0^2} \bar{W} - \frac{v_0(v_0^2 + 2p)}{1 - \tau_0 v_0^2} \frac{d\bar{W}}{d\xi}, \quad \xi > 0; \quad (39)$$

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, p)|_{\xi=0} = 0, \quad |\bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, p)| < \infty, \quad \xi \geq 0. \quad (40)$$

Здесь использовано соотношение

$$\frac{d^2 \bar{W}}{d\xi^2} = \frac{p(1 + \tau_0 p)}{1 - \tau_0 v_0^2} \bar{W} - \frac{v_0(1 + 2\tau_0 p)}{1 - \tau_0 v_0^2} \frac{d\bar{W}}{d\xi},$$

вытекающее из операционной формы уравнения (17). Для уменьшения громоздкости при решении задачи (39), (40) примем во внимание тот факт, что инерционные эффекты в (34) действуют на временах микросекундной длительности. Тогда входящее в общее решение (21) выражение  $\sqrt{\tau_0 p^2 + p + v_0^2/4}$  можно записать в виде  $\sqrt{\tau_0 p^2 + p + v_0^2/4} \approx p\sqrt{\tau_0} (1 + 1/(2\tau_0 p))$  и решение (21) принимает форму

$$\bar{W}(\xi, p) = \frac{v_0/\sqrt{\tau_0}}{p \left[ p + (1 - v_0\sqrt{\tau_0})/(2\tau_0) \right]} \times \exp \left[ -\frac{(2\tau_0 p + 1)\xi}{2\sqrt{\tau_0}(1 - v_0\sqrt{\tau_0})} \right].$$

Искомое напряжение в пространстве изображений теперь следующее:

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, p) = \bar{F}(p) \times \left\{ \exp[-\bar{\gamma}(p)\xi] - \exp\left(-\frac{\xi}{\alpha_0 - v_0} p\right) \right\}, \quad (41)$$

$$\bar{F}(p) = \left[ \frac{A_{11}}{(p + \gamma_{11})(p + \gamma_{12})} + \frac{A_{12}}{p(p + \gamma_{11})(p + \gamma_{12})} + \frac{A_{13}}{p^2(p + \gamma_{11})(p + \gamma_{12})} \right] - \left[ \frac{A_{21}}{(p + \gamma_{11})(p + \gamma_{13})} + \frac{A_{31}}{p(p + \gamma_{11})(p + \gamma_{13})} + \frac{A_{32}}{p^2(p + \gamma_{11})(p + \gamma_{13})} \right],$$

$$A_{11} = \frac{v_0(\alpha_0 - v_0)(1 + 2\tau_0 - v_0\sqrt{\tau_0})}{2\alpha_0\sqrt{\tau_0}(\alpha_0\sqrt{\tau_0} - 1)(1 - \tau_0 v_0^2)},$$

$$A_{12} = A_{11} \left[ v_0^2 + (1 + \tau_0 v_0^2)/(2\tau_0) \right],$$

$$A_{13} = \frac{v_0^3(\alpha_0 - v_0)}{4\alpha_0\sqrt{\tau_0}(1 - \tau_0 v_0^2)(\alpha_0\sqrt{\tau_0} - 1)},$$

$$A_{21} = \frac{v_0(\alpha_0 + v_0)(1 + 2\tau_0 - v_0\sqrt{\tau_0})}{2\alpha_0\sqrt{\tau_0}(\alpha_0\sqrt{\tau_0} + 1)(1 - \tau_0 v_0^2)},$$

$$A_{31} = A_{21} \left[ v_0^2 + (1 + \tau_0 v_0^2)/(2\tau_0) \right],$$

$$A_{32} = \frac{v_0^3(\alpha_0 + v_0)}{4\alpha_0\sqrt{\tau_0}(1 - \tau_0 v_0^2)(\alpha_0\sqrt{\tau_0} + 1)},$$

$$\gamma_{11} = \frac{1 - v_0\sqrt{\tau_0}}{2\tau_0}, \quad \gamma_{12} = \frac{\alpha_0 - v_0}{2\sqrt{\tau_0}(\alpha_0\sqrt{\tau_0} - 1)},$$

$$\gamma_{13} = \frac{\alpha_0 + v_0}{2\sqrt{\tau_0}(\alpha_0\sqrt{\tau_0} + 1)}, \quad \bar{\gamma}(p) = \frac{2\tau_0 p + 1}{2\sqrt{\tau_0}(1 - v_0\sqrt{\tau_0})},$$

Теперь из (41) находим для искомого напряжения: при  $\alpha_0\sqrt{\tau_0} = v_p/v_T > 1$

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) &= 0, \quad \tau < \frac{\xi}{\alpha_0 - v_0}; \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau), \quad \frac{\xi}{\alpha_0 - v_0} < \tau < \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1 - v_0\sqrt{\tau_0}}; \\ \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) + \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau), \quad \tau > \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1 - v_0\sqrt{\tau_0}}; \end{aligned} \right. \quad (42)$$

при  $\alpha_0\sqrt{\tau_0} = v_p/v_T < 1$

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) &= 0, \quad \tau < \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1 - v_0\sqrt{\tau_0}}; \\ \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau), \quad \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1 - v_0\sqrt{\tau_0}} < \tau < \frac{\xi}{\alpha_0 - v_0}; \\ \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) + \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau), \quad \tau > \frac{\xi}{\alpha_0 - v_0}. \end{aligned} \right.$$

Здесь

$$\sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) = F \left( \tau - \frac{\xi\sqrt{\tau_0}}{1 - v_0\sqrt{\tau_0}} \right) \exp \left[ -\frac{\xi}{2\sqrt{\tau_0}(1 - v_0\sqrt{\tau_0})} \right];$$

$$\sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) = -F \left( \tau - \frac{\xi}{\alpha_0 - v_0} \right);$$

$$F(\tau) =$$

$$= \left[ B_{11} \exp(-\gamma_{11}\tau) + B_{12} \exp(-\gamma_{12}\tau) + \frac{A_{13}\tau}{\gamma_{11}\gamma_{12}} + B_{13} \right] - \left[ B_{21} \exp(-\gamma_{11}\tau) + B_{31} \exp(-\gamma_{13}\tau) + \frac{A_{32}\tau}{\gamma_{11}\gamma_{13}} + B_{32} \right];$$

$$B_{11} = \frac{\gamma_{11}^2 A_{11} - \gamma_{11} A_{12} + A_{13}}{\gamma_{11}^2 (\gamma_{12} - \gamma_{11})},$$

$$B_{12} = \frac{A_{12} \gamma_{12} - A_{11} \gamma_{12}^2 - A_{13}}{\gamma_{12}^2 (\gamma_{12} - \gamma_{11})},$$

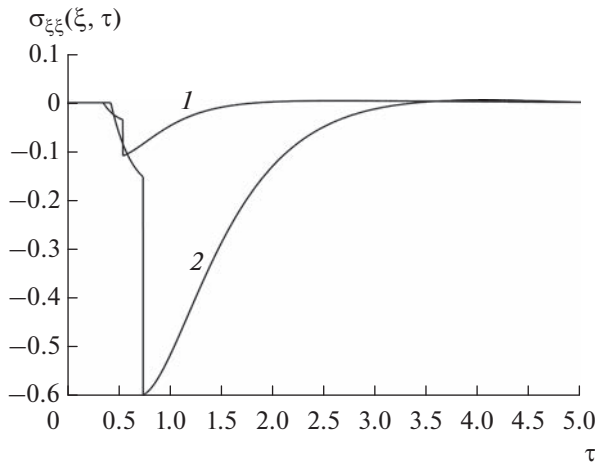
$$B_{13} = \frac{A_{12}}{\gamma_{11} \gamma_{12}} - \frac{(\gamma_{11} + \gamma_{12}) A_{13}}{\gamma_{11}^2 \gamma_{12}^2},$$

$$B_{21} = \frac{\gamma_{11}^2 A_{21} - \gamma_{11} A_{31} + A_{32}}{\gamma_{11}^2 (\gamma_{13} - \gamma_{11})},$$

$$B_{31} = \frac{\gamma_{13} A_{31} - \gamma_{13}^2 A_{21} - A_{32}}{\gamma_{13}^2 (\gamma_{13} - \gamma_{11})},$$

$$B_{32} = \frac{A_{31}}{\gamma_{11} \gamma_{13}} - \frac{(\gamma_{11} + \gamma_{13}) A_{32}}{\gamma_{11}^2 \gamma_{13}^2}.$$

На рис. 2 приведен график зависимости динамического температурного напряжения (42) от безразмерного времени в сечении  $\xi = 1$  при  $\tau_0 = 0.25$ ,  $\alpha_0 = 3$  ( $\alpha_0\sqrt{\tau_0} = v_p/v_T = 1.5 > 1$ ; для металлов  $v_p/v_T > 1$ , для полимерных стекол  $v_p/v_T < 1$ )



**Рис. 2.** Зависимость напряжения  $\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)$  (42) от  $\tau$  в сечении  $\xi = 1$  при  $\tau_0 = 0.25$ ,  $\alpha_0 = 3$  и  $\nu_0 = 0.16$  (1) и  $0.65$  (2).

для значений  $\nu_0 = 0.16, 0.65$ . Для локально-неравновесных процессов учет конечной скорости распространения теплоты приводит к существенно изменению картины напряжений по сравнению с соответствующими кривыми в рамках классической феноменологии Фурье [21]. Возьмем произвольную точку (сечение  $\xi = \text{const}$ ). Вначале напряжения в ней равны нулю. В момент времени  $\tau = \xi/(\alpha_0 - \nu_0)$  (где  $t = (z - l)/v_p$ ) к этой точке подходит продольная упругая волна напряжения, фронт которой движется со скоростью  $v_p$ . Напряжение сжатия меняется скачком и далее убывает (возрастает по абсолютной величине). В момент времени  $\tau = \xi\sqrt{\tau_0}/(1 - \nu_0\sqrt{\tau_0})$  к этой точке (сечению) подходит тепловая волна, фронт которой движется со скоростью  $v_T$ ; напряжение меняется скачком и далее приближается к значению, близкому к квазистатическому.

Таким образом, в массивном твердом теле (упругое полупространство с движущейся термоизолированной границей) распространяются две волны — тепловая и упругая, причем фронт упругой волны предшествует фронту тепловой волны. Проведенные исследования влияния теплоотдачи на движущейся границе области показали, что с уменьшением теплоотдачи с поверхности полупространства динамические температурные напряжения уменьшаются. Если в классическом случае [21] наличие конечной теплоотдачи с поверхности границы полупространства приводит к исчезновению разрывов температурных напряжений, то в случае обобщенной динамической задачи термоупругости [20] характер напряжений остается таким же, как и при бесконечно большом значении коэффициента теплоотдачи (граничное условие первого рода). Эту часть исследований, весьма объемную по своему содержанию, предполагается опубликовать в дальнейшем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные модельные представления дают основание для следующего утверждения. Описан следующий эффект в теории теплопроводности и в термомеханике: в области с движущейся термоизолированной границей, несмотря на отсутствие внешних и внутренних источников теплоты, возникает градиент температуры, приводящий к появлению температурного поля и соответствующих ему температурных напряжений. Данный эффект проявляется как в классической феноменологии Фурье (уравнения параболического типа), так и в обобщенной феноменологии для локально-неравновесных процессов (уравнения гиперболического типа).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карташов Э.М.* Тепловое разрушение полимерных волокон в теории временной зависимости прочности // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 6. С. 526.
2. *Карташов Э.М., Соловьев И.А.* Стохастический анализ эффекта возникновения градиента температуры при теплоизолированной движущейся границе // Изв. РАН. Сер. Энергетика. 2017. № 1. С. 1.
3. *Карташов Э.М., Кудинов В.А.* Аналитические методы теории теплопроводности и ее приложений. М.: URSS, 2017. 1090 с.
4. *Vernott P.* Les paradoxes de la theorie continue de l' equation de la chaleur // Comptes Rendus. 1958. V. 246(22). P. 3154.
5. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
6. *Cattaneo C.* Sur une forme de l' equation de la chaleur eliminant le paradoxe d' une propagation instantanee // Comptes Rendus. 1958. V. 247(4). P. 431.
7. *Лыков А.В.* Применение методов термодинамики необратимых процессов к исследованию тепло- и массообмена // ИФЖ. 1965. Т. 9. № 3. С. 287.
8. *Баумейстер К., Хамилл Т.* Гиперболическое уравнение теплопроводности. Решение задачи о полубесконечном теле // Теплопередача. 1969. № 4. С. 112.
9. *Соболев С.Л.* Локально-неравновесные модели процессов переноса // УФН. 1997. Т. 167(10). С. 1095.
10. *Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж.* Расширенная необратимая термодинамика. М.—Ижевск: Институт комплексных исследований, 2006. 528 с.
11. *Кудинов В.А., Кудинов И.В.* Получение и анализ точного аналитического решения гиперболического уравнения теплопроводности для плоской стенки // ТВТ. 2012. Т. 50. № 1. С. 118.
12. *Кудинов В.А., Кудинов И.В.* Исследование теплопроводности с учетом конечной скорости распространения теплоты // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 301.
13. *Кирсанов Ю.А.* Моделирование теплофизических процессов. СПб.: Политехника, 2022. 230 с.
14. *Еремин А.В.* Исследование быстрорелаксирующих температурных возмущений, вызываемых сверхкороткими лазерными импульсами // Современная наука. Естественные и технические науки. 2019. № 8. С. 47.

15. *Еремин А.В.* Об одном методе математического моделирования процесса переноса теплоты в твердых телах // *Перспективы науки*. 2019. Т. 7(118). С. 101.
16. *Еремин А.В.* Методология моделирования тепло-массопереноса, упругих колебаний и электромагнитных волн с учетом пространственно-временной нелокальности. Автореферат дис. ... докт. техн. наук. Самара, 2021. 30 с.
17. *Жуков В.В.* Исследование внутренних механизмов переноса тепла, массы, импульса с учетом релаксационных явлений. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2021. 18 с.
18. *Формалев В.Ф.* Уравнения математической физики. М.: URSS, 2020. 648 с.
19. *Карташов Э.М.* Аналитические решения гиперболических моделей переноса // *ИФЖ*. 2014. Т. 87. № 5. С. 1072.
20. *Карташов Э.М., Кудинов В.А.* Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. М.: URSS, 2012. 650 с.
21. *Карташов Э.М.* Развитие обобщенных модельных представлений теплового удара для локально-неравновесных процессов переноса теплоты // *Российский технологический журнал*. 2023. № 11(3). С. 70.



УДК 532.517.2

## ЛАМИНАРНОЕ ПУЛЬСИРУЮЩЕЕ ТЕЧЕНИЕ НА НАЧАЛЬНОМ УЧАСТКЕ ПЛОСКОГО КАНАЛА

© 2023 г. Е. П. Валueva\*, В. С. Зюкин

Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”, Москва, Россия

\*E-mail: ep.valueva@gmail.com

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Предложен метод решения задачи о пульсирующем квазистационарном течении в канале, основанный на использовании результатов расчета для стационарного течения. Данный подход применим при невысокой относительной частоте колебаний (для чисел Вомерсли меньше единицы). Решение системы стационарных уравнений движения и неразрывности на начальном участке плоского канала проведено методом конечных разностей с помощью итерационной неявной безусловно устойчивой схемы. Исследованы гидродинамические характеристики развивающегося пульсирующего ламинарного течения в плоском канале. Представлены результаты расчетов продольной составляющей скорости, чисел Пуазейля, Эйлера в зависимости от относительной амплитуды колебания средней по сечению скорости  $A$  и безразмерной длины канала. Получено, что при значениях  $A$ , превышающих единицу, осредненные по периоду коэффициенты гидравлического сопротивления и сопротивления трения вблизи входа в канал значительно выше, чем эти величины при стационарном течении. Показано, что для осуществления пульсирующего течения с большими амплитудами колебаний необходимо создать средний по времени перепад давления примерно в три раза выше (при  $A = 5$ ), чем для стационарного течения.

DOI: 10.31857/S0040364423040166

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов гидродинамики и теплообмена при пульсирующем течении в каналах является важной теоретической и прикладной задачей. С середины прошлого века оставался открытым вопрос о влиянии на теплоотдачу наложения пульсаций расхода; эта проблема изучалась как экспериментально, так и расчетно-теоретическим путем. Сведения о противоречивом характере указанного влияния получили объяснение лишь сравнительно недавно [1]. Оказалось, что среднее по периоду колебаний число Нуссельта  $\overline{Nu}$  только для небольших относительных амплитуд колебаний расхода  $A < 1$  практически не меняется по сравнению с его значением  $Nu_s$  при стационарном течении и может даже уменьшаться. Вблизи входа в обогреваемый участок канала наблюдается незначительный, до нескольких процентов, максимум отношения  $\overline{Nu}/Nu_s$ . Однако этот максимум заметно возрастает с увеличением амплитуды колебаний  $A > 1$ .

Получение корректных результатов численного решения задачи о теплообмене при пульсирующем течении с  $A > 1$  возможно лишь при специальной постановке граничных условий. Перед обогреваемым участком необходимо разместить

адиабатический (необогреваемый) участок. Длина этого участка должна составлять несколько длин тепловой волны, тогда его наличие не будет влиять на результаты расчета в обогреваемой области. Длина тепловой волны обратно пропорциональна частоте колебаний, поэтому в квазистационарной области низкочастотных колебаний проведение расчетов с предвключенным адиабатическим участком в пределе бесконечной длины не представляется возможным. В этом случае можно использовать прием, примененный в работе [2]: привлечь данные для стационарного течения.

Расчеты в работах [1, 2] выполнены для развитого гидродинамически стабилизированного течения. На начальном гидродинамическом участке при пульсирующем течении данные и по гидродинамике, и по теплообмену отсутствуют. Можно указать лишь работу [3], в которой задача решена методом конечных разностей. Значение амплитуды колебаний  $A$  не превышало 0.8. Показано, что длина начального гидродинамического участка в высокочастотном режиме уменьшается с увеличением частоты колебаний.

Теплообмен во многом определяется гидродинамикой потока. Особенности процесса теплообмена при пульсирующем квазистационарном ламинарном течении в плоском канале рассмотре-

ны в работе [4]. Показано, что пульсации расхода в определенных условиях приводят к заметному возрастанию средней по периоду колебаний теплоотдачи, что может быть связано с изменением продольной составляющей вектора скорости при наложении на развивающееся течение пульсаций средней по сечению скорости. Это предположение подтверждено расчетами, проведенными в представленной работе.

Исследование ламинарного пульсирующего течения имеет важное прикладное значение. Ламинарное течение осуществляется в планарных теплообменных аппаратах, состоящих из щелевых микроканалов [5]. Такие теплообменники обладают высоким коэффициентом компактности и большими значениями коэффициента теплопередачи. Они могут применяться для охлаждения элементов электронной аппаратуры, криогенных установок, микроканальных химических реакторов. Известно, что на начальном участке теплоотдача к газам ниже, чем теплоотдача к жидкостям, обладающим более высокими значениями коэффициента теплопроводности и числа Прандтля. Однако наиболее оптимальным для теплообменных аппаратов является равенство коэффициентов теплоотдачи со стороны обоих теплоносителей. Организация пульсирующего течения газа в теплообменниках газ–жидкость может повысить теплоотдачу со стороны газа и приблизить ее к теплоотдаче со стороны жидкости.

Следует отметить, что плоский канал является предельным случаем щелевого канала с малым отношением длин его сторон  $\gamma$ . В [1, 6] показано, что значения гидродинамических величин для стационарного и пульсирующего течения в прямоугольном канале при  $\gamma < 0.15$  близки к их значениям при течении в плоском канале.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

**Основные уравнения.** При получении значений гидродинамических величин для квазистационарного течения по данным для стационарного течения используется понятие квазистационарного режима. В этом режиме характеристики течения в каждый момент времени соответствуют значению числа Рейнольдса в этот момент. Для пульсирующего течения число Рейнольдса и средняя по сечению скорость меняются во времени по гармоническому закону

$$\text{Re} = \overline{\text{Re}}(1 + A \cos \omega t), \quad \langle U \rangle = 1 + A \cos \omega t,$$

где  $U = u/\langle \bar{u} \rangle$ ,  $u$  – продольная составляющая вектора скорости,  $\langle \bar{u} \rangle = \frac{1}{\pi h} \int_0^{2\pi} \int_0^{h/2} u(y) dy d(\omega t)$  – средняя по сечению и времени скорость,  $y$  – расстояние от стенки канала,  $h$  – ширина канала,  $\omega$  – круговая частота,  $t$  – время.

В квазистационарном режиме справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{u}{\langle \bar{u} \rangle(\omega t)} &= U(X, Y, \omega t) = U_s(X/\langle U \rangle, Y)\langle U \rangle(\omega t), \\ \text{Po}_\tau(X, \omega t) &= \text{Po}_{\tau s}(X/\langle U \rangle)\langle U \rangle(\omega t), \\ \text{Po}(X, \omega t) &= \text{Po}_s(X/\langle U \rangle)\langle U \rangle(\omega t), \end{aligned}$$

где  $X = x/(h\overline{\text{Re}})$  и  $Y = y/h$  – безразмерные продольная и поперечная координаты, индексом  $s$  обозначены величины для стационарного течения.

В приведенные выше соотношения входят числа Пуазейля  $\text{Po}_\tau$  и  $\text{Po}$ , которые являются коэффициентами пропорциональности в зависимости от числа Рейнольдса коэффициентов сопротивления

трения  $\xi^\tau = \frac{4\tau_w}{\rho \langle \bar{u} \rangle^2}$  ( $\tau_w = \mu(\partial u/\partial y)_{y=0}$  – касательное напряжение на стенке) и гидравлического

сопротивления  $\xi^p = -\frac{dp}{dx} \frac{2h}{\rho \langle \bar{u} \rangle^2}$ . Число  $\text{Po}_\tau$  является

безразмерным касательным напряжением на стенке  $\text{Po}_\tau = \frac{4\tau_w h}{\mu \langle \bar{u} \rangle}$ ,  $\text{Po}$  – безразмерным градиентом

давления  $\text{Po} = -\frac{dp}{dx} \frac{2h^2}{\mu \langle \bar{u} \rangle}$ . Для ламинарного течения

$\xi^\tau = \text{Po}_\tau/\text{Re}$ ,  $\xi^p = \text{Po}/\text{Re}$ . Значения  $\text{Po}_\tau$  и  $\text{Po}$  определяются формой канала. Для стационарного развитого течения в плоском канале  $\text{Po}_{\tau\infty} = \text{Po}_\infty = 24$ .

Данные для стационарного течения получены из решения системы уравнений движения и неразрывности для жидкости с постоянными свойствами, записанных в приближении узкого канала:

$$U_s \frac{\partial U_s}{\partial X} + V_s \frac{\partial U_s}{\partial Y} = \frac{\text{Po}_s}{2} + \frac{\partial^2 U_s}{\partial Y^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial U_s}{\partial X} + \frac{\partial V_s}{\partial Y} = 0, \quad (2)$$

где  $V_s = \overline{V_s} \frac{v_s}{\langle \bar{u} \rangle}$ ,  $v_s$  – поперечная составляющая скорости.

Граничные условия для этих уравнений имеют следующий вид. На входе задается равномерный профиль скорости  $X = 0: U_s = 1, V_s = 0$ . На стенке применяется условие прилипания и непроницаемости  $Y = 0: U_s = V_s = 0$ . На оси канала выполняется условие симметрии  $Y = 1/2: \partial U_s/\partial Y = 0$ .

Система уравнений (1), (2) решалась методом конечных разностей с использованием итерационной неявной безусловно устойчивой схемы первого порядка точности по  $X$  и второго по  $Y$ . Безразмерный градиент давления  $\text{Po}_s(X)$  на каж-

дом слое по  $X$  находился методом расщепления с использованием интеграла уравнения неразрывности  $\int_0^{1/2} U_s dY = 1$ . По найденному профилю скорости  $U_s(Y)$  разностным консервативным способом находилось число Пуазейля  $Po_{ts}$ . С погрешностью менее 1% выполнялся баланс импульса

$$Po_s = 2 \frac{\partial}{\partial X} \int_0^{1/2} U_s^2 dY + Po_{ts}.$$

Первый член в правой части этого соотношения учитывает вклад в гидравлическое сопротивление изменения профиля скорости при развитии течения вдоль канала. За пределами участка гидродинамической стабилизации этот член равен нулю.

Получено хорошее совпадение результатов расчета с некоторыми имеющимися данными для развивающегося течения в плоском канале, например с профилем продольной скорости, приведенным в [7].

Представляет интерес вычисление перепада давления, необходимого для движения жидкости вдоль канала. В безразмерном виде этот перепад характеризуется числом Эйлера  $Eu(X) = \frac{p_0 - p(X)}{\rho \langle \bar{u} \rangle^2}$ , где

$p_0$  – давление при  $X = 0$ . Число Эйлера находится интегрированием по длине числа Пуазейля  $Eu(X) = \frac{1}{2} \int_0^X Po(X) dX$ . В рамках приближения узкого канала  $Po \rightarrow \infty$  при  $X \rightarrow 0$ . В действительности аксиальный перенос импульса, вклад которого значителен в области  $X \approx 0$ , приводит к конечному значению  $Po$  в этой области. В данной работе значение  $Po(0)$  получалось экстраполированием зависимости  $Po(X)$  вблизи входа в канал. Такой подход приводит к некоторой ошибке, обусловленной использованием приближения узкого канала.

**Длина участка гидродинамической стабилизации.** Расчет длины участка гидродинамической стабилизации для квазистационарного пульсирующего течения проведен с использованием имеющихся в литературе зависимостей для стационарного течения. В [8] в результате обобщения расчетных данных получена зависимость длины начального гидродинамического участка от числа Рейнольдса при условии, когда на входе задается равномерный профиль скорости и на стенке выполняется условие прилипания:

$$l_s/h = \left[ 0.631^{1.6} + (0.0442 Re)^{1.6} \right]^{1/1.6}. \quad (3)$$

В [9] аналогичная зависимость предложена на основе результатов расчета, проведенных при другой постановке граничных условий на стенке. На входе в канал также задается равномерный про-

филь скорости, но граничное условие прилипания ставится лишь на некотором расстоянии от входа. Полагается, что на участке, примыкающем к входу, стенка является линией тока. Согласно [9], запишем

$$l_s/h = -0.109 + 0.0432 Re + 0.463e^{-0.08 Re}. \quad (4)$$

В последнем случае наблюдается некая аналогия между постановками гидродинамической и тепловой задач, когда перед обогреваемым участком имеется предвключенный адиабатический участок. Расчет по зависимостям (3) и (4) показал, что при малых числах Рейнольдса, начиная с  $Re_0 \approx 3$ , длина участка стабилизации стремится к постоянной величине  $l_0$ , которая несколько выше для граничного условия прилипания. Влияние граничных условий становится незаметным при числах Рейнольдса  $Re > 20$ . Как следует из данных, приведенных в [9], длину начального гидродинамического участка можно описать зависимостью из [10]

$$l_s/h = 0.625 + 0.044 Re. \quad (5)$$

При расчете квазистационарного течения в эту зависимость входит число Рейнольдса, изменяющееся во времени  $Re = \overline{Re}(1 + A \cos \omega t)$ .

**Расчет гидродинамики при обратном движении потока.** Расчет для относительных колебаний средней по сечению скорости  $A > 1$  имеет свои особенности, поскольку  $\langle U \rangle < 0$ , в некоторой части периода  $\pi \leq \omega t < \omega t_0$ ;  $\omega t_0 = \arccos(1/A)$ . Предполагается, что задана конечная длина канала  $l$  ( $L = l/(h \overline{Re})$ ). Граничные условия на выходе из канала совпадают с условиями на входе, где задается равномерный профиль скорости  $U = 1$  при  $X = L$ . Пересчет данных для стационарного течения при  $\pi \leq \omega t < \omega t_0$  осуществляется по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} U(X, Y, \omega t) &= U_s(\tilde{X}/|U|, Y)|U|, \\ Po_{ts}(X, \omega t) &= Po_{ts}(\tilde{X}/|U|)|U|, \\ Po_r(X, \omega t) &= Po_s(\tilde{X}/|U|)|U|, \\ Eu_r(X) &= \frac{1}{2} \int_L^X Po_r(X) dX. \end{aligned}$$

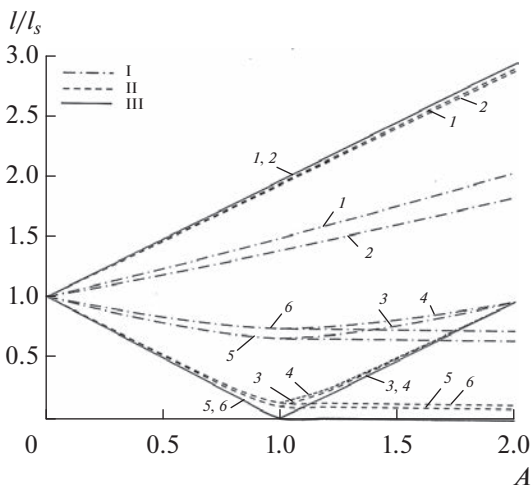
Здесь  $\tilde{X} = L - X$ ,  $Eu_r(X) = \frac{p_l - p_r(X)}{\rho \langle \bar{u} \rangle^2}$ ,  $p_l$  – давление на выходе из канала при  $x = l$ , индексом  $r$  обозначены величины для обратного потока.

Значение числа Пуазейля  $Po_r(L)$  вычислялось таким же способом, как и число Пуазейля на входе в канал  $Po(0)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Длина участка гидродинамической стабилизации для пульсирующего квазистационарного течения зависит от среднего во времени числа Рейнольдса  $\overline{Re}$  и амплитуды колебаний средней по сечению скорости  $A$ , которые менялись в пределах  $\overline{Re} = 10-1000$ ,  $A = 0-2$ . При  $A < 1$ , согласно (5), колебания длины начального гидродинамического участка являются гармоническими; максимальное и минимальное значения этой длины определяются выражениями  $l_{\max} = (1 + A)l_s(\overline{Re})$  для  $\overline{Re} > Re_0(1 + A)$ ,  $l_{\min} = (1 - A)l_s(\overline{Re})$  для  $\overline{Re} > Re_0(1 - A)$ . При  $A \approx 1$  всегда в некотором интервале периода колебаний выполняется неравенство  $\overline{Re} \leq Re_0$ . В этом интервале длина стабилизации равна  $l_{\min} = l_0$ .

На рис. 1 показана зависимость значений  $l_{\max}$  и  $l_{\min}$  по отношению к  $l_s(\overline{Re})$  от режимных параметров. При  $A < 1$  и достаточно больших числах Рейнольдса значение  $l_{\max}$  выше, чем это значение при стационарном течении. Значение  $l_{\min}$  всегда меньше, чем стационарное значение. Снижение числа Рейнольдса приводит к уменьшению различий между  $l_{\max}$  и  $l_{\min}$ . Для граничного условия на стенке (условия прилипания) при  $\overline{Re} = 10$  максимальное значение длины стабилизации ниже, чем в случае, если стенка является функцией тока. Отмеченное различие уменьшается с ростом



**Рис. 1.** Зависимость максимальной и минимальной длины участка стабилизации от амплитуды колебаний: I —  $Re = 10$ , II — 100, III — 1000; 1, 2 —  $l_{\max}/l_s$  для  $A < 1$  и прямого течения для  $A > 1$ ; 3, 4 —  $l_{\max}/l_s$  для обратного течения; 5, 6 —  $l_{\min}/l_s$ ; граничные условия на стенке: 1, 3, 5 — стенка — линия тока; 2, 4, 6 — условия прилипания.

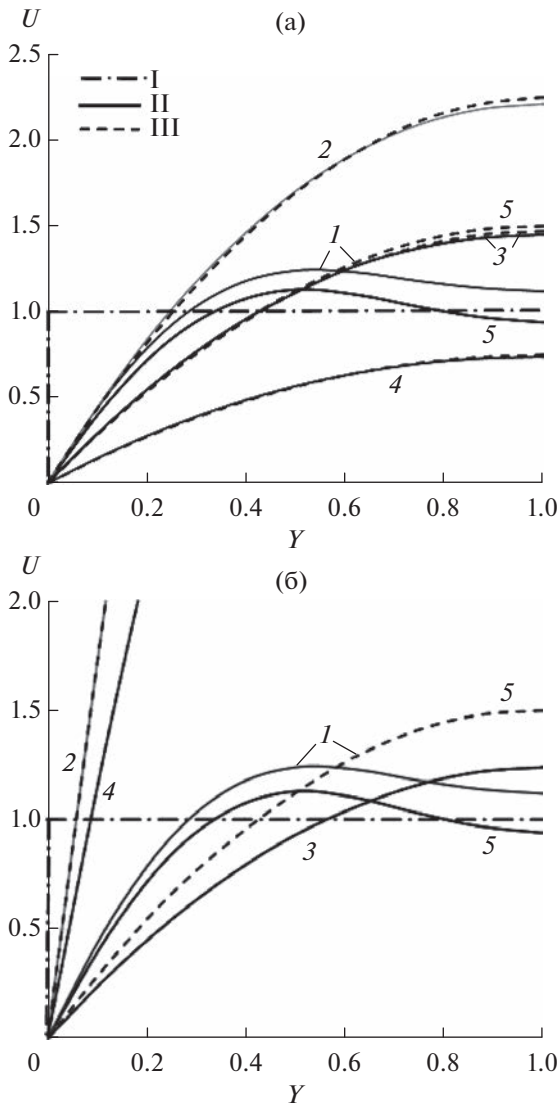
числа Рейнольдса и становится незначительным при  $Re > 30$ .

При амплитудах колебаний, превышающих единицу, в определенном интервале времени поток меняет свое направление. В этом интервале длина гидродинамического участка, показанная на рис. 1, отсчитывается не от сечения  $x = 0$ , а от конца канала длиной  $l$ . При  $A \geq 1$  минимальное значение длины стабилизации оказывается ниже, чем в случае ее гармонических колебаний.

Таким образом, влияние на длину начального гидродинамического участка двух указанных постановок проявляется при малых числах Рейнольдса и не превышает нескольких процентов. Поэтому в данной работе на входе в канал задается равномерный профиль продольной скорости. Отсюда следует вывод, что постановка задачи в данной работе (равномерный профиль скорости на входе и отсутствие аксиального переноса импульса) является достаточно обоснованной.

Расчеты гидродинамических характеристик пульсирующего течения проведены при изменении режимных параметров — относительной амплитуды колебаний средней по периоду скорости  $A$  до 5, безразмерной длины трубы  $L = 0.5-2$ . На рис. 2 показан профиль скорости для двух амплитуд колебаний  $A < 1$  и  $A > 1$ . Изменение профиля скорости по длине канала полезно сравнить с такими изменениями для стационарного течения от равномерного распределения на входе до параболического распределения за пределами начального гидродинамического участка (кривые 5). В последнем случае вблизи входа в канал при  $X = 10^{-3}$  наблюдается максимум, показанный на рис. 2. Общий для  $A = 0.5$  и  $A = 5$  является то, что в различных фазах колебаний средней скорости профили скорости не зависят от  $X$ , по крайней мере, для  $X \geq 10^{-3}$  и отмеченный выше максимум отсутствует. Однако на осредненном по периоду колебаний профиле скорости этот максимум наблюдается (кривая 1).

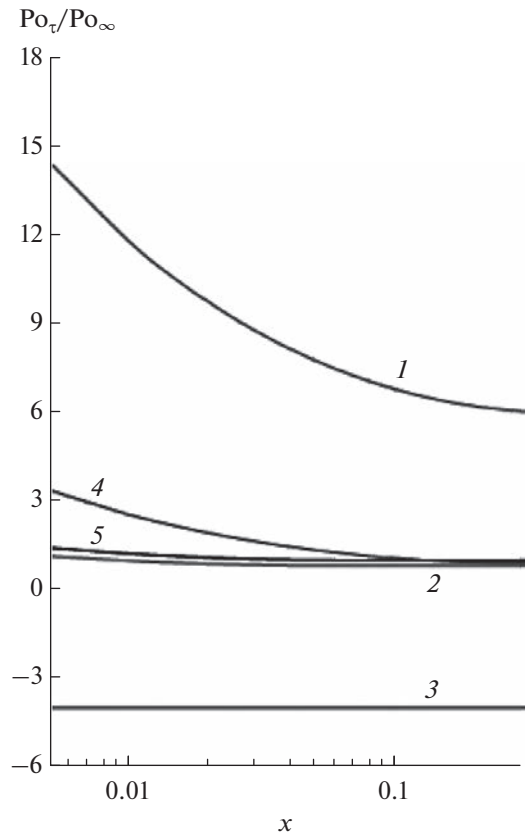
Градиент скорости на стенке определяет величину касательного напряжения  $\tau_w$  и число Пуазейля  $Ro_\tau \sim \tau_w / \langle \bar{u} \rangle$ . На рис. 2 видно, что для  $A < 1$  среднее по периоду касательное напряжение  $\bar{\tau}_w$  незначительно отличается от  $\tau_{ws}$ , а при  $A > 1$   $\bar{\tau}_w$  заметно выше  $\tau_{ws}$  при  $X = 10^{-3}$ . Данный факт можно объяснить следующим образом. В области стабилизированного квазистационарного течения  $\tau_w \sim \langle u \rangle$ , поэтому  $Ro_\tau / Ro_{\tau s} = \langle \bar{u} \rangle$  и  $Ro_\tau / Ro_\tau = 1$ . На начальном гидродинамическом участке вблизи входа в трубу сопротивление трения определяется закономерностью для коэффициента трения  $c_f = 2\tau_w / (\rho \langle u \rangle^2)$ , при ламинарном обтека-



**Рис. 2.** Профиль продольной составляющей скорости для  $A = 0.5$  (а) и  $5$  (б) при  $L = 1$ : I –  $X = 0$  для  $\langle u \rangle > 0$  или  $X = L$  для  $\langle u \rangle < 0$ ; II –  $X = 10^{-3}$ ; III –  $X = L$  для  $\langle u \rangle > 0$ ; 1 –  $\bar{U}$ , 2 –  $U(\omega t = 0)$ , 3 –  $U(\omega t = \pi/2)$ , 4 –  $|U|(\omega t = \pi)$ ; 5 –  $U_s$ .

нии плоской поверхности  $c_f \sim 1/\sqrt{\langle u \rangle x}$ . Поэтому при  $A < 1$  и при  $A > 1$  в интервале  $0 < \omega t < \omega t_0$ , когда отсутствует обратное течение, отношение чисел Пуазейля  $Ro_\tau(X)/Ro_{\tau s}(X) = \sqrt{1 + A \cos \omega t}$ .

На рис. 3 показаны колебания числа Пуазейля для развивающегося течения вблизи входа в канал, рассчитанные при условии, что длина трубы достаточно велика и обратный поток жидкости гидродинамически стабилизирован. Эти колебания не являются гармоническими; максимальная амплитуда их (при  $\omega t = 0$ ) приблизительно равна  $\sqrt{1 + A} - 1$ . При  $A > 1$  на начальном участке осред-

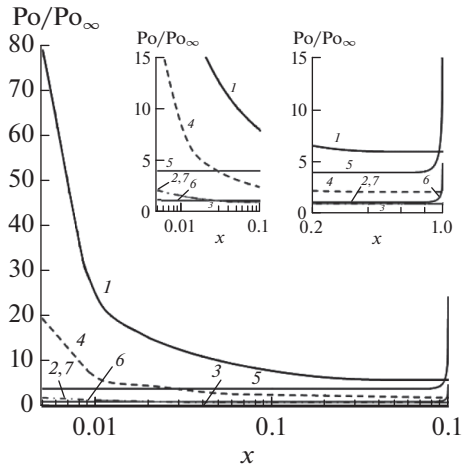


**Рис. 3.** Изменение безразмерного касательного напряжения на стенке по длине канала при  $A = 5$ : 1 –  $\omega t = 0$ , 2 –  $\omega t = \pi/2$ , 3 –  $\omega t = \pi$ , 4 –  $\overline{Ro}_\tau / Ro_\infty$ , 5 –  $Ro_{\tau s} / Ro_\infty$ .

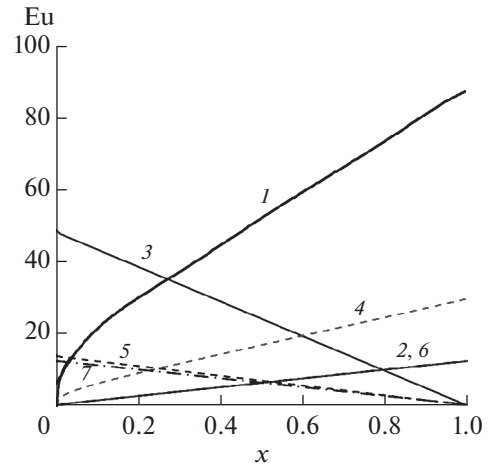
ненное по периоду колебаний число Пуазейля значительно больше его значения при стационарном течении  $\overline{Ro}_\tau > Ro_s$ . Расчеты показали, что при  $A < 1$  увеличение  $\overline{Ro}_\tau$  по сравнению с  $Ro_s$  незначительно. За пределами участка стабилизации  $\overline{Ro}_\tau = Ro_s$ .

На рис. 4 показано изменение вдоль трубы числа Пуазейля  $Ro$  при  $A = 5$  для прямого  $Ro_d$  и обратного  $Ro_r$  течений. В моменты времени, когда существует прямое течение ( $0 \leq \omega t < \omega t_0$ ),  $Ro_r = 0$ . В моменты времени при обратном течении ( $\omega t_0 < \omega t \leq \pi$ )  $Ro_d = 0$ . Безразмерная длина канала в данном расчете выбрана достаточной для того, чтобы в центре канала течение стабилизировалось. Изменение числа Пуазейля  $Ro$  аналогично изменению  $Ro_\tau$ . Однако в отличие от  $Ro_\tau$  среднее по периоду колебаний число Пуазейля  $Ro_d$  на участке стабилизации заметно превышает  $Ro_s$ .

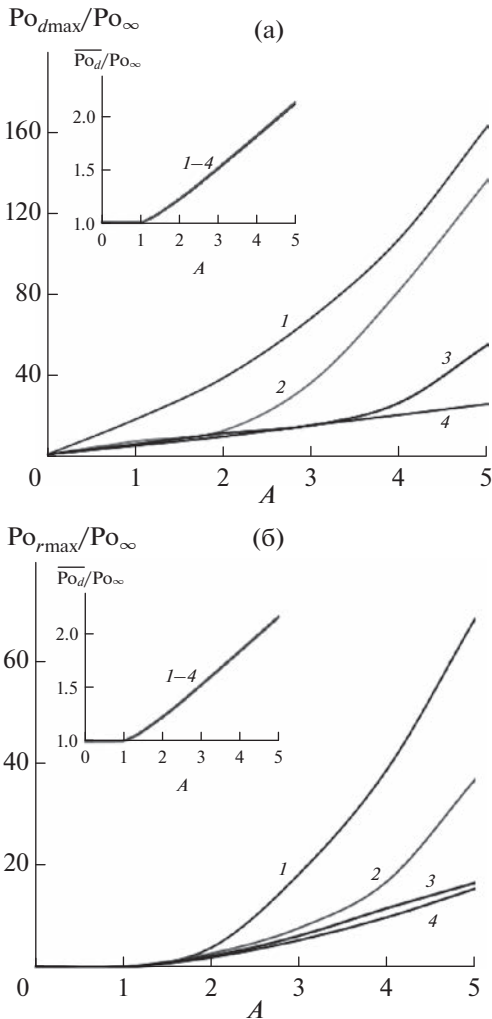
На рис. 5 представлены рассчитанные максимальные значения числа Пуазейля (в фазе  $\omega t = 0$ ), которые характеризуют максимальный во времени градиент давления, необходимый для обеспе-



**Рис. 4.** Изменение числа Пуазейля вдоль канала при  $A = 5$  и  $L = 1$ : 1 –  $Po_d/Po_\infty (\omega t = 0)$ ; 2 –  $\omega t = \pi/2$ ; 3 –  $\omega t_0 \leq \omega t \leq \pi$ ,  $0 \leq \omega t \leq \omega t_0$ ; 4 –  $Po_d/Po_\infty$ ; 5 –  $Po_r/Po_\infty (\omega t = \pi)$ ; 6 –  $Po_r/Po_\infty$ ; 7 –  $Po_s/Po_\infty$ .



**Рис. 6.** Изменение числа Эйлера вдоль канала при  $A = 5$  и  $L = 1$ : 1 –  $Eu_d (\omega t = 0)$ , 2 –  $Eu_d (\omega t = \pi/2)$ , 3 –  $Eu_r (\omega t = \pi)$ , 4 –  $Eu_d$ , 5 –  $Eu_r$ , 6 –  $Eu_{ds}$ , 7 –  $Eu_{rs}$ .



**Рис. 5.** Влияние амплитуды колебаний на число Пуазейля  $Po_d/Po_\infty$  (а) и  $Po_r/Po_\infty$  (б): 1 –  $L = 0.5$ , 2 – 1, 3 – 1.5, 4 – 2.

чения прямого и обратного движения жидкости. Числа Пуазейля  $Po_{dmax}$ ,  $Po_{rmax}$  увеличиваются с ростом амплитуды колебаний  $A$  и уменьшаются с увеличением безразмерной длины трубы  $L$ . На рисунке видно, что  $Po_d$  существенно больше  $Po_r$ . Примечательно, что средние по периоду колебаний числа Пуазейля не зависят от длины канала.

Изменение числа Эйлера – безразмерного перепада давления – показано на рис. 6. Максимальный перепад давления для прямого течения (в фазе  $\omega t = 0$ ) соизмерим с максимальным перепадом давления для обратного течения (в фазе  $\omega t = \pi$ ). Однако в среднем по времени на создание прямого потока жидкости требуется гораздо больший перепад давления  $Eu_d$ , чем при стационарном движении в прямом направлении  $Eu_{ds}$ . Для обратного потока  $Eu_r \approx Eu_{rs}$ .

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Предложен способ расчета квазистационарного пульсирующего течения, основанный на использовании данных для стационарного течения. Расчеты проведены, в частности, для амплитуд колебаний средней по сечению скорости  $A$ , превышающих единицу. В этом случае, кроме  $A$ , дополнительным режимным параметром, определяющим гидродинамику течения, является безразмерная длина канала. Период колебаний разделен на два интервала. В одном из них средняя по сечению скорость имеет положительный знак  $\langle u \rangle > 0$  (прямое течение, направленное от входа в канал к выходу), в другом интервале  $\langle u \rangle < 0$  (обратное течение).

Установлено, что влияние на длину начального гидродинамического участка колебаний средней по сечению скорости, а также граничных

условий на стенке для скорости на входе проявляется лишь при относительно малых числах Рейнольдса  $Re < 30$ .

В результате расчета получены новые, ранее отсутствующие, данные по профилям скорости, коэффициентам сопротивления трения и гидравлического сопротивления. Показано, что для развивающегося пульсирующего течения сопротивление трения и гидравлическое сопротивление существенно выше, чем при стационарном и развитом пульсирующем течении.

На основании анализа проведенных расчетов можно ожидать, что пульсации расхода с большими амплитудами приведут к существенному увеличению теплоотдачи на начальном гидродинамическом участке. Этот вывод подтверждают результаты работы [4]. Для пульсирующего течения, как и для стационарного, наблюдается некоторая аналогия между числом Нуссельта при граничном условии  $t_w = \text{const}$  и коэффициентом сопротивления трения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 23-29-00188).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валуева Е.П., Пурдин М.С.* Гидродинамика и теплообмен при пульсирующем с большими амплитудами ламинарном течении в каналах // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25. № 5. С. 735.
2. *Валуева Е.П., Пурдин М.С.* Теплообмен при ламинарном течении в прямоугольных каналах // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23. № 6. С. 893.
3. *Ray S., Ünsal B., Durst F.* Development Length of Sinusoidally Pulsating Laminar Pipe Flows in Moderate and High Reynolds Number Regimes // Int. J. Heat Fluid Flow. 2012. V. 37. P. 167.
4. *Валуева Е.П., Зюкин В.С.* Теплообмен на начальном гидродинамическом участке плоского канала с граничными условиями первого рода при ламинарном пульсирующем течении // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 56.
5. *Валуева Е.П., Гаряев А.Б., Клименко А.В.* Особенности гидродинамики и теплообмена при течении в микроканальных технических устройствах. М.: Изд. дом МЭИ, 2016. 138 с.
6. *Валуева Е.П., Пурдин М.С.* Пульсирующее ламинарное течение в прямоугольном канале // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22. № 6. С. 761.
7. *Bodoia J.R., Osterle J.F.* Finite Difference Analysis of Plane Poiseuille and Couette Flow Developments // Appl. Sci. Res. 1961. V. 10. P. 265.
8. *Durst F., Ray S., Ünsal B., Bayoumi O.A.* The Development Lengths of Laminar Pipe and Channel Flows // ASME J. Fluids Eng. 2005. V. 127. P. 1154.
9. *Joshi Y., Vinoth B.R.* Entry Lengths of Laminar Pipe and Channel Flows // J. Fluids Eng. 2018. V. 140. № 6. P. 061203.
10. *Atkinson B., Brocklebank M.P., Card C.H., Smith J.M.* Low Reynolds Number Developing Flows // AIChE J. 1969. V. 15. № 4. P. 548.



УДК 536.24

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАПЕЛЬНО-РУЧЕЙКОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТОДОМ ГРАДИЕНТНОЙ ТЕПЛОМЕТРИИ<sup>1</sup>

© 2023 г. Э. Р. Зайнуллина\*, В. Ю. Митяков

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: zaynullinaelza@gmail.com

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В изучении теплообмена при конденсации впервые совмещены возможности визуализации течения и градиентной теплотометрии. Измерена местная плотность теплового потока при капельно-ручейковой конденсации водяного пара на поверхности вертикальной пластины. В режиме капельно-ручейковой конденсации средняя плотность существенно нестационарного теплового потока составила 31.2 кВт/м<sup>2</sup>. Показана физическая картина, обеспечивающая пульсации теплового потока. Результаты эксперимента выявили возможности использования градиентной теплотометрии как средства мониторинга теплообмена при конденсации.

DOI: 10.31857/S0040364423040178

### ВВЕДЕНИЕ

Термометрия широко применяется для оценки плотности теплового потока и коэффициентов теплоотдачи (КТО) при конденсации [1–4]. Достоинствами метода являются простота и доступность первичных преобразователей, однако их монтаж загромождает поверхность теплообмена и искажает течение конденсата. Интегральные измерения, когда температура теплоносителей определяется на входе и выходе из измерительного участка, позволяют определить лишь средние значения КТО [5]. К непреодолимым недостаткам метода относятся инерционность существующих первичных преобразователей и высокая (10–20%) неопределенность оценки КТО.

Альтернативой являются эксперименты, выполненные с применением оптических методов [6, 7], предусматривающих измерение толщины конденсатной пленки. Однако такой подход применим исключительно для оптически прозрачных сред, а экспериментальные установки сложны и обеспечивают только косвенное определение КТО.

Предыдущие эксперименты [8, 9], выполненные с применением градиентной теплотометрии, подтвердили применимость метода для изучения теплообмена при конденсации. В результате экспериментов на вертикальной трубе построены зависимости плотности теплового потока от времени (временные теплограммы). Выявлена существенная нестационарность теплообмена при конденсации: пульсации плотности теплового потока дости-

гали 20%. Авторы работ [8, 9] объясняли наличие пульсаций волнообразованием на поверхности пленки и турбулизацией течения, но их предположения основывались исключительно на показаниях градиентного датчика теплового потока (ГДТП) и не были подтверждены визуально.

В зависимости от расхода теплоносителей, состояния и ориентации теплообменной поверхности распределение конденсата может быть неравномерным [10–12]: образуются отдельные капли, ручейки, жидкие мостики или сухие участки, что характерно для капельно-ручейковой и пленочно-ручейковой конденсации. Совмещение возможностей визуализации и термометрии позволяет оценить распределение конденсата и местную толщину его пленки, но не местную плотность теплового потока.

Экспериментальные работы [13, 14], в которых возможности градиентной теплотометрии совмещены с оптическими методами, подтвердили высокую информативность нового подхода. Подтверждены связи теплового потока и КТО с характером течения. В настоящей работе предпринята попытка совместить возможности градиентной теплотометрии и визуализации течения при изучении конденсации водяного пара на вертикальной охлаждаемой пластине. Эксперименты проводились при атмосферном давлении, температура на поверхности теплообмена составляла 60°C.

### ГРАДИЕНТНАЯ ТЕПЛОМЕТРИЯ

Градиентная теплотометрия [15] применяется для прямого измерения местной плотности теплового потока: при прохождении теплового потока

<sup>1</sup> По материалам Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-8). Москва. 17–22 октября 2022 г.

через пластинку с анизотропией тепло- и электрофизических свойств возникает термоЭДС, которая пропорциональна сигналу датчика. Плотность теплового потока при этом оценивается по формуле

$$q = \frac{E_{\perp}}{S_0 F},$$

где  $E_{\perp}$  – термоЭДС, мВ;  $S_0$  – вольт-ваттная чувствительность ГДТП, мВ/Вт;  $F$  – площадь ГДТП в плане, м<sup>2</sup>.

Градиентная теплотрия основана на применении ГДТП и гетерогенных ГДТП (ГГДТП). ГДТП состоит из последовательно соединенных брусков монокристаллического висмута, который обладает естественной анизотропией тепло- и электрофизических свойств; термостойкость ГДТП не превышает 270°C. ГГДТП представляют собой композицию из разнородных металлов, которая реализует искусственную анизотропию свойств; в условиях настоящих экспериментов они более работоспособны.

Главной особенностью ГДТП и ГГДТП является аномально низкая постоянная времени ( $10^{-8}$ – $10^{-9}$  с), которая позволяет считать их в данных экспериментах практически безынерционными.

Эксперименты выполнены с применением ГГДТП из композиции медь–никель, работоспособность которых подтверждена в исследовании кипения [16]. Градуировка используемого ГГДТП на специальном стенде [17] показала, что его вольт-ваттная чувствительность в диапазоне температур 70–100°C составляет  $S_0 \sim 28$  мкВ/Вт.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Диск из нержавеющей стали диаметром 150 мм и толщиной 0.75 мм имеет коробчатый контур для подвода и отвода охлаждающей воды. Для расчета средней плотности теплового потока, отведенного к воде, измерены ее объемный расход и темпе-

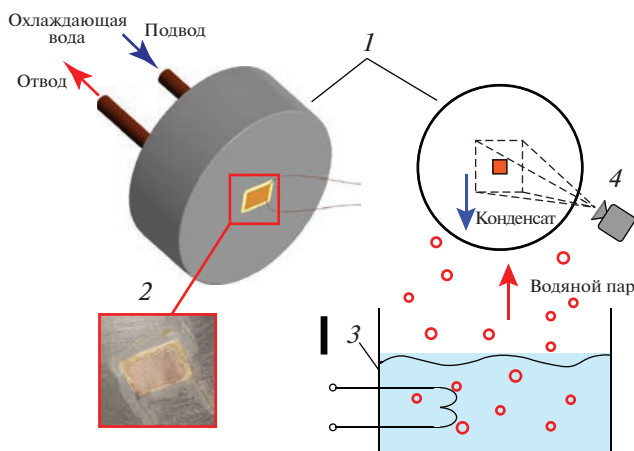


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: 1 – модель, 2 – ГГДТП, 3 – парогенератор, 4 – видеокамера.

ратура на входе и выходе из контура. Подвод пара к теплообменной поверхности обеспечивается парогенератором. На стенде отсутствуют стенки, препятствующие рассеиванию пара, поэтому расходы конденсата и пара не измерялись.

В центре теплообменной поверхности установлен ГГДТП из композиции медь–никель размерами  $10 \times 15 \times 0.2$  мм<sup>3</sup>, который подключен по “трехпроводной схеме”: к ГГДТП приварены два медных и один алюмелевый провод. Подключение измерительного прибора к паре проводов медь–медь обеспечивает измерение плотности теплового потока, а к паре медь–алюмель – температуры в зоне установки датчика.

Сигнал ГГДТП регистрирует модернизированный светолучевой осциллограф Н-145. Его ртутная лампа и система зеркал заменены на лазер, а фоточувствительная бумага – на удаленную шкалу. Это исключает вклад электромагнитных помех. Луч лазера, отраженный от зеркала гальванометра, отображается на удаленной шкале, где производится видеорегистрация положения лазерного пятна. Последующая обработка видеозаписей в пакете Track Mate программы Image J [18] позволила отследить положение пятна и, следовательно, уровень сигнала. В результате получены временные теплограммы.

Одновременно с записью сигнала ГГДТП выполнялась видеозапись конденсации на вертикальном диске, раскадровка которой позволила сопоставлять мгновенную плотность теплового потока с движением конденсата.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 приведена временная теплограмма, полученная при конденсации водяного пара на поверхности вертикального диска. По плотности

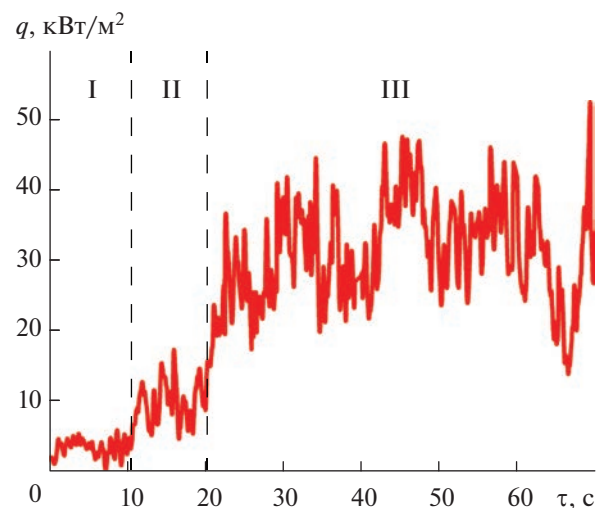


Рис. 2. Временная теплограмма при конденсации на вертикальном диске: I, II, III – этапы конденсации.

теплового потока на кривой можно выделить три этапа: I –  $\bar{q} < 7$  кВт/м<sup>2</sup>, II –  $\bar{q} = 3–18$  кВт/м<sup>2</sup>, III –  $\bar{q} = 15–50$  кВт/м<sup>2</sup>.

На рис. 3 представлены результаты, соответствующие этапу I, для промежутка времени от 0 до 10.5 с. Здесь на поверхности образуются первые капли конденсата (рис. 3б, 3в). Капли смачивают поверхность (краевой угол смачивания  $\theta < 90^\circ$ , капли имеют несферическую форму), но в единую пленку не объединяются. Средняя плотность теплового потока (рис. 3а) составляет  $\bar{q} = 3.2$  кВт/м<sup>2</sup>. Пульсации плотности теплового потока связаны с образованием капель на поверхности ГГДТП.

Наблюдаемое образование капель свойственно капельной конденсации, при которой краевой угол смачивания должен быть больше  $90^\circ$ . В настоящем исследовании краевой угол не измерялся. Полагаясь на данные из справочной литературы [19], укажем, что угол смачивания каплей воды медной поверхности составляет около  $46^\circ$ , каплей воды стальной поверхности –  $41^\circ$ . В экспериментах специальной подготовки для организации капельной конденсации (нанесения гидрофобного покрытия, введения гидрофобизатора в

водяной пар или создания геометрически неоднородной поверхности) не осуществлялось. Организация капельной конденсации на поверхности пластины может быть обусловлена физико-химической неоднородностью поверхности конденсации, так как тщательная очистка и обработка поверхности не производилась. Похожая картина – образование отдельных капель неправильной формы, имеющих меньший, чем при капельной конденсации, краевой угол, – имеет место при поверхностной конденсации бинарных смесей или при избыточном впрыске в пар гидрофобизирующих добавок [20]. Определение причин и условий организации на поверхности пластины капельной конденсации требует дополнительных исследований.

На рис. 4 приведены временная теплограмма и фотографии течения для этапа II – в промежутке времени от 10.5 до 19.7 с. На данном этапе происходит объединение капель, что подтверждается фотографиями (рис. 4б–4г). По мере слияния капель плотность теплового потока увеличивается до уровня  $\bar{q} = 9.6$  кВт/м<sup>2</sup> (рис. 4а). Пульсации плотности теплового потока связаны с объединением конденсатных капель.

В результате обработки данных установлено, что этапы I и II соответствуют образованию конденсата на поверхности пластины. Пульсации плотности теплового потока связаны с образованием капель и их слиянием. Изображение капель

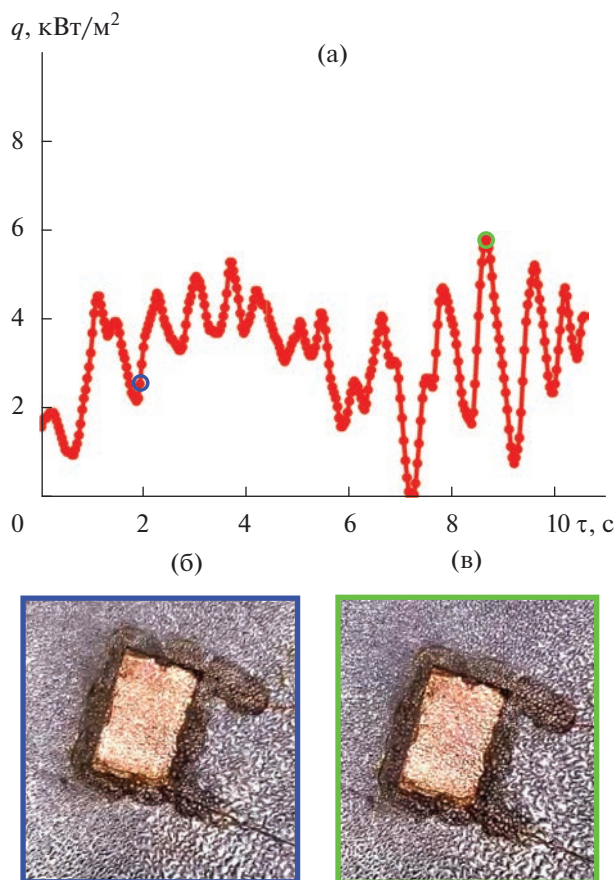


Рис. 3. Временная теплограмма на этапе конденсации I (а) и фотографии течения в моменты времени  $\tau = 2$  (б) и 9 с (в).

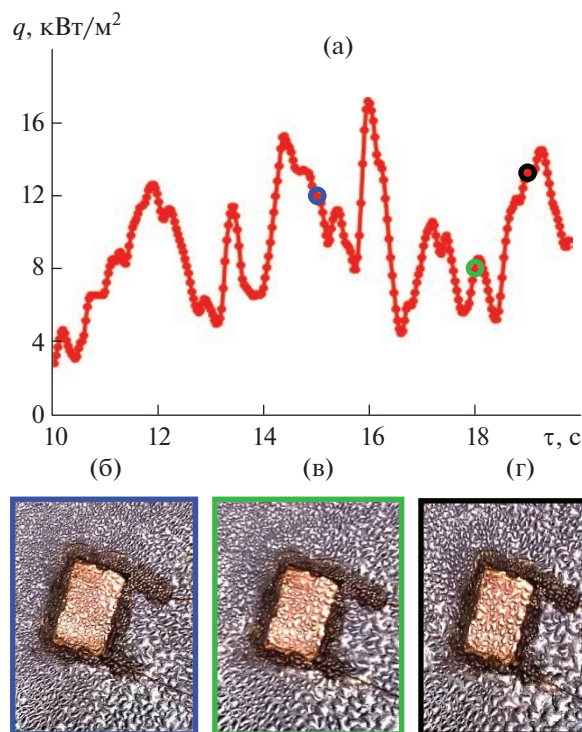


Рис. 4. Временная теплограмма на этапе конденсации II (а) и фотографии течения в моменты времени  $\tau = 15$  (б), 18 (в) и 19 с (г).



указывает на смачиваемость поверхности, т.е. режим конденсации – капельно-пленочный.

На рис. 5 представлены результаты, соответствующие этапу III, с установившейся средней плотностью теплового потока  $\bar{q} = 31.2 \text{ кВт/м}^2$ . Особый интерес представляют участок в проме-

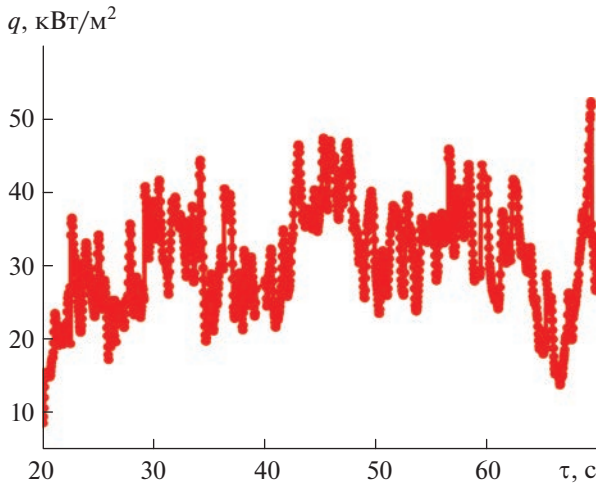


Рис. 5. Временная теплограмма на этапе конденсации III.

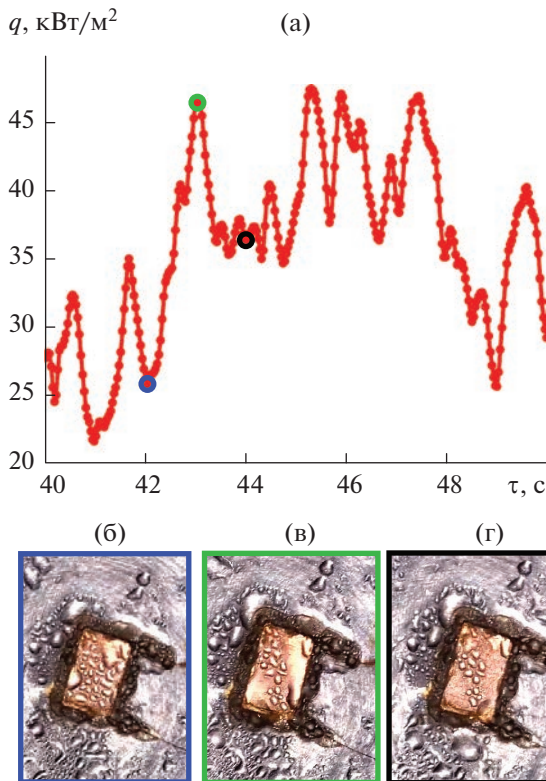


Рис. 6. Временная теплограмма на этапе конденсации III в промежутке времени от 40 до 50 с (а) и фотографии течения в моменты времени  $\tau = 42$  (б), 43 (в) и 44 с (г).

жутке времени от 40 до 50 с, где средняя плотность теплового потока возрастает до  $\bar{q} = 42.4 \text{ кВт/м}^2$ , и участок между 60 и 70 с, на котором наблюдается изменение мгновенной плотности теплового потока от  $q = 15$  до  $53 \text{ кВт/м}^2$ . Рассмотрим отмеченные участки подробнее.

Временная теплограмма и фотографии течения на рис. 6 соответствуют промежутку времени от 40 до 50 с. Сопоставление пульсаций плотности теплового потока и фотографий течения подтверждает, что сравнительно низкое значение плотности теплового потока  $\bar{q} = 25.8 \text{ кВт/м}^2$  (рис. 6а) объясняется удержанием капель конденсата на поверхности и их слиянием (рис. 6б). При стекании капель с поверхности ГДТП (рис. 6в) средняя толщина конденсатной пленки уменьшается, поэтому плотность теплового потока возрастает до  $q = 46.8 \text{ кВт/м}^2$ . После стекания конденсата на поверхности ГДТП образуются новые капли (рис. 6г), что снижает плотности теплового потока до  $q = 36.8 \text{ кВт/м}^2$ .

На рис. 7 приведены результаты, соответствующие промежутку времени от 60 до 70 с, когда плотность теплового потока увеличивается до  $\bar{q} =$

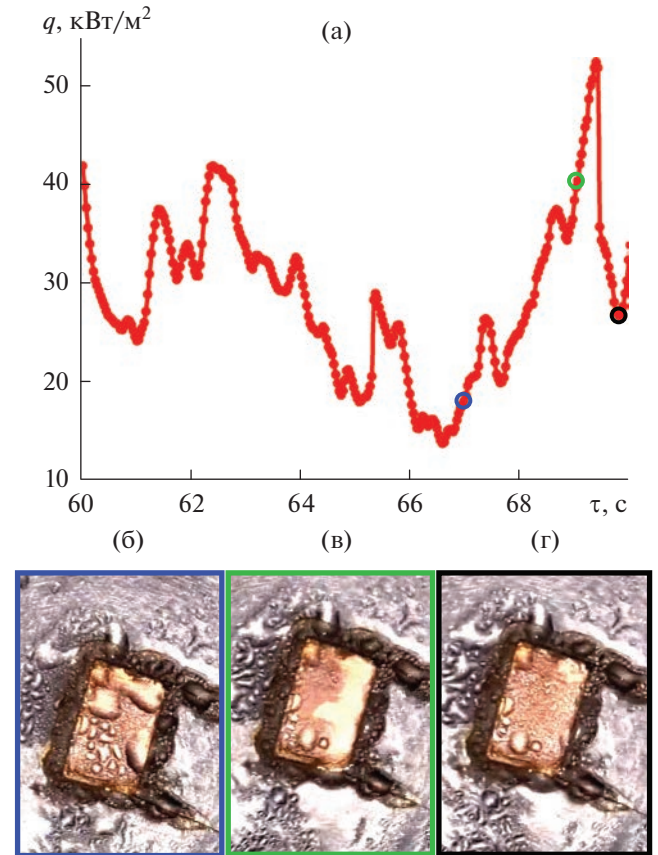
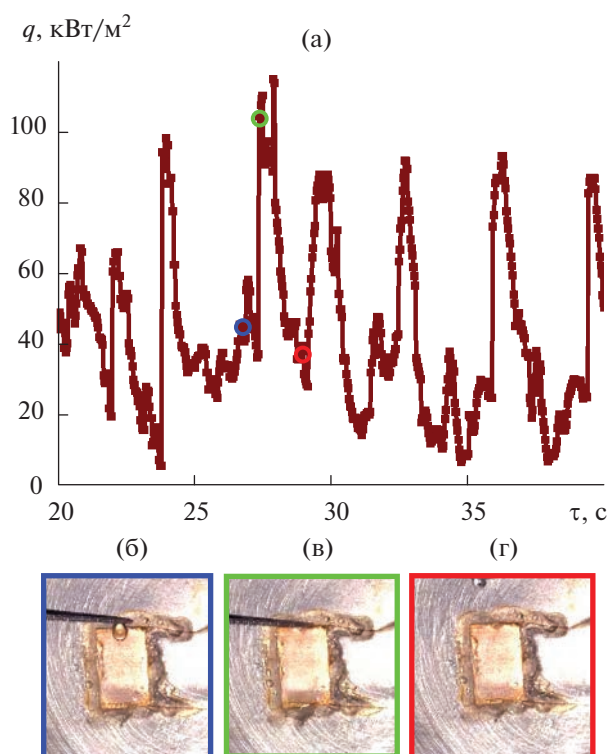


Рис. 7. Временная теплограмма на этапе конденсации III в промежутке времени от 60 до 70 с (а) и фотографии течения в моменты времени  $\tau = 67$  (б), 69 (в) и 70 с (г).

$= 42.4 \text{ кВт/м}^2$  (рис. 7а). При слиянии капель (рис. 7б) плотность теплового потока уменьшается, а при стекании крупных капель (рис. 7в) увеличивается. После высвобождения поверхности происходит формирование новых капель (рис. 7г), ведущее к уменьшению плотности теплового потока, капли начинают объединяться и процесс повторяется. Полученный результат соответствует классическим представлениям о капельной конденсации [20, 21], когда слияние капель конденсата рассматривается как одна из причин интенсификации теплообмена.

Проведена серия экспериментов с искусственным увеличением расхода. Для этого на поверхность ГДТП через иглу шприца подводилась вода с температурой, близкой к  $60^\circ\text{C}$ , что приводило к формированию пленки на поверхности теплообмена. Эксперименты показали, что при натекании нагретой жидкости на поверхность ГДТП плотность теплового потока резко увеличивается, а после высвобождения поверхности начинается формирование новых капель. На рис. 8а представлена временная теплограмма, соответствующая экспериментам с искусственным подводом жидкости. В промежутке времени от 20 до 40 с к поверхности пластины подведено шесть капель нагретой воды, что отображено на временной теплограмме. Пульсации плотности теплового потока соответствуют натеканию жидкости на поверхность ГДТП (рис. 8б–8г).



**Рис. 8.** Временная теплограмма при искусственном подводе конденсата (а) и фотографии течения в моменты времени  $\tau = 27$  (б), 27.5 (в) и 28 с (г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совмещение градиентной теплотметрии и визуализации течения позволяет комплексно исследовать теплообмен при конденсации. Подтверждено, что пульсации плотности теплового потока обусловлены образованием и движением капель.

Оценена средняя местная плотность теплового потока: при образовании первых капель  $\bar{q} = 3.2 \text{ кВт/м}^2$ , при увеличении их размеров  $\bar{q} = 9.6 \text{ кВт/м}^2$  и при установлении капельно-ручейковой конденсации  $\bar{q} = 31.2 \text{ кВт/м}^2$ . Установлено, что при стекании ручейка и освобождении поверхности от конденсата плотность теплового потока может резко увеличиваться (на рис. 7 – от 14 до  $53 \text{ кВт/м}^2$  за 2 с). После образования и роста новых капель плотность теплового потока снижается.

Эксперименты с искусственным подводом конденсата подтвердили, что градиентная теплотметрия применима к изучению натекания конденсата. Регистрировать мгновенное изменение плотности теплового потока, связанное с увеличением толщины конденсатной пленки, возможно и без визуализации.

Исследование носит методологический характер и посвящено применению градиентной теплотметрии к измерению теплового потока при капельно-ручейковой конденсации. Для изучения физических особенностей и условий организации капельной конденсации необходимо проведение дополнительных экспериментов. Результаты исследований показали, что градиентная теплотметрия может быть использована для мониторинга теплообмена при конденсации без визуализации течения, что необходимо для изучения процесса на внутренних поверхностях труб и при промышленных экспериментах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 22-29-00152).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Y.-G., Jang Y.-J., Choi D.-J. An Experimental Study of Air–Steam Condensation on the Exterior Surface of a Vertical Tube under Natural Convection Conditions // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2017. V. 104. P. 1034.
2. Su J., Sun Z., Ding M., Fan G. Analysis of Experiments for the Effect of Noncondensable Gases on Steam Condensation over a Vertical Tube External Surface under Low Wall Subcooling // *Nucl. Eng. Des.* 2014. V. 278. P. 644.
3. Fan G., Tong P., Sun Z., Chen Y. Development of a New Empirical Correlation for Steam Condensation Rates in the Presence of Air Outside Vertical Smooth Tube // *Ann. Nucl. Energy*. 2018. V. 113. P. 139.
4. Zhang J.X., Wang L. Experimental Study of Air Accumulation in Vapor Condensation Across Horizontal Tube // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2017. V. 111. P. 860.
5. Tubes J.Li, Wang H.F., Sang Z.F. Enhanced Condensation Outside Horizontal Heat Transfer // *AIP Conf. Proc.* 2010. V. 1207. P. 628.

6. *Swartz M.M., Yao Sh.-Ch.* Experimental Study of Turbulent Natural-convective Condensation on a Vertical Wall with Smooth and Wavy Film Interface // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2017. V. 113. P. 943.
7. *Lel V.V., Al-Sibai F., Renz U.* Local Thickness and Wave Velocity Measurement of Wavy Films with a Chromatic Confocal Imaging Method and a Fluorescence Intensity Technique // *Exp. Fluids.* 2005. V. 39. P. 856.
8. *Sapozhnikov S.Z., Mityakov V.Y., Mityakov A.V., Babich A.Y., Zainullina E.R.* An Investigation into Film Condensation of Saturated Steam on Tube Surfaces by a Gradient Heatmetry // *Therm. Eng.* 2021. V. 68. P. 794.
9. *Сапожников С.З., Митяков В.Ю., Митяков А.В., Бабич А.Ю., Зайнуллина Э.Р.* Исследование теплообмена при конденсации на поверхностях труб методом градиентной теплотметрии // *Письма ЖТФ.* 2019. Т. 45. Вып. 7. С. 15.
10. *Kuznetsov G.V., Ponomarev K.O., Feoktistov D.V., Orlova E.G., Lyulin Yu.V., Ouerdane H.* Heat Transfer in a Two-phase Closed Thermosyphon Working in Polar Regions // *Therm. Sci. Eng. Prog.* 2021. V. 22. 100846.
11. *Xiao R., Miljkovic N., Enright R., Wang E.* Immersion Condensation on Oil-infused Heterogeneous Surfaces for Enhanced Heat Transfer // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. 1988.
12. *Tan B., Tian W.X., Chen R.H., Qui S.Z., Su G.H.* Experimental Study of Air–Steam–Mixture Condensation Underneath Containment Vessel Surface // *Nucl. Sci. Eng.* 2021. V. 195. P. 838.
13. *Sapozhnikov S.Z., Mityakov V.Y., Mityakov A.V., Pavlov A.V., Bobylev P.G., Kikot N.E., Bikmulin A.V.* Comprehensive Study of Boiling Regimes with Use of High-speed Imaging and Gradient Heatmetry // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2127. 012058.
14. *Sapozhnikov S.Z., Mityakov V.Y., Seroshtanov V.V., Guskov A.A.* The Combination of PIV and Heat Flux Measurement in Study of Flow and Heat Transfer near a Circular Finned Cylinder // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1421. 012064.
15. *Sapozhnikov S.Z., Mityakov V.Yu., Mityakov A.V.* Heatmetry the Science and Practice of Heat Flux Measurement. St.-Petersburg: Springer Int. Publ., 2020. P. 209.
16. *Сапожников С.З., Митяков В.Ю., Митяков А.В., Гусаков А.А., Павлов А.В., Бобылев П.Г.* Исследование кипения на поверхности шара методом градиентной теплотметрии // *Тепловые процессы в технике.* 2021. Т. 13. № 10. С. 434.
17. *Митяков В.Ю., Павлов А.В., Бобылев П.Г.* Создание и градуировка первичных преобразователей на основе композиции медь–никель // *Матер. межвуз. науч.-тех. конф. “Неделя науки СПбПУ”. Энергетика и транспорт (ИЭ).* 18–23 ноября 2019. СПб.: Политехпресс, 2020.
18. *Tinevez J.Y., Perry N., Schindelin J., Hoopes G.M., Reynolds G.D., Laplantine E., Bednarek S.Y. et al.* TrackMate: An Open and Extensible Platform for Single-particle Tracking // *Methods.* 2017. V. 115. P. 80.
19. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
20. *Исаченко В.П.* Теплообмен при конденсации. М.: Энергия, 1977. 240 с.
21. *Кутателадзе С.С.* Теплопередача при конденсации и кипении. JL: Машгиз, 1952. 231 с.

УДК 533.6.011.8; 519.6

## СИСТЕМА МОДЕЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА

© 2023 г. Ю. А. Никитченко\*, С. А. Попов\*\*, Н. И. Сергеева\*\*\*

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*E-mail: nikitchenko7@yandex.ru

\*\*E-mail: flowmech@mail.ru

\*\*\*E-mail: natasg@outlook.com

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 16.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Представлена математическая модель течения многокомпонентного газа на базе модельного кинетического уравнения. Рассматриваются течения многокомпонентных одноатомных совершенных газов. Проведено тестирование модели на примере задачи о профиле ударной волны для смеси аргона и гелия в различных пропорциях. Показано, что модель дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364423050113

### ВВЕДЕНИЕ

Направление, к которому относится настоящая работа, связано с разработкой моделей течения многокомпонентных газов. Настоящая публикация имеет своей целью построение модели течения смеси электрически нейтральных газов без учета химических реакций в газовой среде. Актуальность таких моделей связана с необходимостью физически адекватного описания обтекания активных по отношению к отдельным компонентам поверхностей. Существует целый ряд практических задач, требующих такого описания, например, обтекание поверхностей, химически активных к отдельным компонентам газа, обледенение поверхностей летательных аппаратов, разделение компонентов в конденсационных и криоконденсационных установках и прочее.

Проблема описания высоконеравновесных течений существует как в газовой динамике, так и в динамике плазмы [1, 2]. Имеется ряд аналитических работ по исследованию течения смесей двух- и трехкомпонентных газов [3–6] в ударных волнах, в которых получены профили ударной волны для двух- и трехкомпонентных газов.

В работах, связанных со статистическим моделированием неравновесных течений многокомпонентных газов, например [7–10], решается задача об ударной волне статистическими методами. Данные методы применимы для достаточно разреженных сред и не позволяют получать системы моментных уравнений для описания плотных газов.

Экспериментальные исследования посвящены в основном разделению профилей плотности,

скорости и удельных напряжений в ударной волне двухкомпонентного одноатомного газа. Для тестирования теоретических моделей наиболее интересна работа [11], в которой масштабирование по длинам пробега молекул и центрирование полученных профилей приведено в общепринятых критериях. Именно эта работа будет использоваться для тестирования разрабатываемой модели.

В настоящее время широкое применение получили модельные кинетические уравнения, обеспечивающие хорошую сходимость с решениями уравнения Больцмана на уровне макроскопических параметров газа. Работы [12–18] связаны с различными способами построения модельных кинетических уравнений. В [13, 14] строится модельное кинетическое уравнение для двухкомпонентного газа, компоненты которого сильно отличаются по массе. Достаточно полный обзор публикаций, связанных с моделированием течений многокомпонентных газов с помощью модели Бхатнагара, Гросса, Крука (БГК), дан в [15].

Настоящее исследование имеет следующие особенности. Учитывая, что модельные кинетические уравнения релаксационного типа используют интеграл обратных столкновений в сильно упрощенном виде по сравнению с интегралом Больцмана, описание процессов межкомпонентных взаимодействий проводится на уровне осредненных величин тепловой и относительной скоростей молекул. Эффективное сечение и частота межмолекулярных столкновений определяются по аналогии с временем релаксации Максвелла. Такой подход, отличающий данную модель от



известных ранее, позволяет получить относительно простые зависимости для интеграла столкновений, не сильно выходя за пределы допущений модельного уравнения.

В качестве базового модельного кинетического уравнения используется однокомпонентная модель работы [16].

### КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ СМЕСИ ГАЗОВ

Рассматриваются течения многокомпонентных одноатомных совершенных газов. Учитываются только парные межмолекулярные взаимодействия, что является приемлемым допущением для совершенных газов. При таком подходе взаимодействие всех компонентов смеси может быть выражено в виде суммы взаимодействия отдельных пар.

Ниже величины с тильдой относятся к параметрам смеси газов. Для отдельных компонентов газовой смеси использована специальная символика. Параметры рассматриваемого компонента (плотность, скорость, температура, коэффициент вязкости т.п.) будем обозначать верхним индексом  $K$ , а фонового компонента – нижним индексом  $N$ . Это же правило будет использоваться и для параметров межмолекулярных взаимодействий (относительная скорость, частота столкновений и т.п.), содержащих два индекса.

Если значения параметров межмолекулярного взаимодействия данной пары компонентов совпадают, оба индекса будут указаны сверху, что облегчает чтение математических выражений. Например, средняя скорость молекул рассматриваемого компонента  $K$  относительно фонового компонента  $N$  обозначается как  $\bar{g}_N^K$ . Эта скорость будет определяться с учетом не только относительной скорости центров массы компонентов, но и с учетом их средних тепловых скоростей  $\bar{c}^K$  и  $\bar{c}_N$ . Ниже будет показано, что в этом случае  $\bar{g}_N^K = \bar{g}_K^N = \bar{g}^{KN}$ .

Рассмотрим процесс межмолекулярных столкновений в однокомпонентном газе. Эффективное сечение столкновений  $\sigma = \pi d^2$ , где  $d$  – условный диаметр молекул, являющийся радиусом сечения. Относительная скорость движения молекул  $\bar{g}$  в этом случае может быть ассоциирована со средней скоростью теплового движения  $\bar{c}$ :

$$\bar{g} \approx \bar{c} = \bar{c}_\infty \sqrt{\frac{T}{T_\infty}}$$

Здесь  $\bar{c}$  и  $\bar{c}_\infty$  – средняя тепловая скорость в рассматриваемой точке и невозмущенном потоке;  $T$  и  $T_\infty$  – температура газа в рассматриваемой точке и в невозмущенном потоке.

Средняя длина свободного пробега молекулы может быть выражена как

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{c}}{n\sigma\bar{g}} \approx \frac{1}{n\sigma},$$

где  $n$  – концентрация молекул,  $\sigma$  – эффективное сечение столкновения.

Эффективное сечение столкновений, согласно элементарной кинетической теории [19], связано с коэффициентом вязкости

$$\mu = mn\bar{c}\bar{\lambda} = m\bar{c}_\infty \sqrt{\frac{T}{T_\infty}} \frac{1}{\sigma},$$

где  $m$  – масса молекулы. Если для коэффициента вязкости принять степенной закон  $\mu = \mu_\infty \left(\frac{T}{T_\infty}\right)^s$ ,

где  $\mu_\infty$  – коэффициент вязкости в невозмущенном потоке, а  $s$  – свободный параметр модели ( $s = 0.5$  для молекул-шаров и  $s = 1$  для максвелловских молекул), то условный диаметр молекул  $d$  может быть выражен как

$$d = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} = \sqrt{\frac{m\bar{c}_\infty}{\pi\mu_\infty}} \left(\frac{T}{T_\infty}\right)^{0.25-s/2}.$$

Частота столкновений молекул

$$\nu = \sigma\bar{c}n = mn \frac{\bar{c}_\infty}{\mu_\infty} \left(\frac{T}{T_\infty}\right)^{1-s}.$$

Модельное кинетическое уравнение для частоты столкновений использует первое приближение процедуры Чепмена–Энскога  $\nu = \frac{nkT}{\mu}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана. Из двух последних выражений следует

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

По аналогии с однокомпонентным газом определим основные параметры смеси. Условный диаметр одного компонента смеси, например  $K$ -компонента,

$$d^K = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (m^K k T_\infty)^{0.25} \frac{1}{\sqrt{\mu_\infty^K}} \left(\frac{T}{T_\infty}\right)^{0.25-sK/2}. \quad (1)$$

В этом выражении и ниже  $sK$  – показатель степени для компонента  $K$ .

Частота столкновений  $K$ -молекул между собой ( $K$ - $K$ -столкновений)

$$\nu_K^K = \nu^{KK} = \frac{n^K k T_\infty}{\mu_\infty^K} \left(\frac{T}{T_\infty}\right)^{1-sK}. \quad (2)$$

При определении частоты межкомпонентных столкновений  $v_N^K$  следует учесть, что эффективное сечение столкновений выражается как

$$\sigma^{KN} = \frac{\pi}{4}(d^K + d_N)^2, \quad (3)$$

где  $d^K$  и  $d_N$  – условные диаметры молекул соответствующих компонентов.

Компоненты в общем случае движутся с различными групповыми скоростями  $\mathbf{U}^K$  и  $\mathbf{U}_N$ . Относительная скорость движения компонентов определена как  $\Delta\mathbf{U}_N^K = \mathbf{U}^K - \mathbf{U}_N$ .

В рамках используемого приближения средние тепловые скорости  $\bar{c}^K$  и  $\bar{c}_N$  рассматриваются как положительно определенные изотропные величины. С этой точки зрения целесообразно рассмотреть эффективную групповую скорость  $U_N^K = |\Delta\mathbf{U}_N^K| \cos\beta$ , которая является проекцией  $\Delta\mathbf{U}_N^K$  на одно из возможных направлений средних тепловых скоростей  $\bar{c}^K$  и  $\bar{c}_N$ . На рис. 1 такое направление показано штриховой линией в условной плоскости  $0U_xU_y$ , содержащей эту линию и вектор  $\Delta\mathbf{U}_N^K$ .

Поскольку частота межмолекулярных столкновений  $v_N^K$  определяется общим количеством столкновений молекул, движущихся во всевозможных направлениях со средней тепловой скоростью  $\bar{c}^K$ , введем среднюю положительно определенную групповую скорость

$$U_N^K = \int_0^{\pi/2} |\Delta\mathbf{U}_N^K| \cos\beta d\beta = \frac{2}{\pi} |\Delta\mathbf{U}_N^K|.$$

Считая все направления теплового движения равновероятными, что является достаточно силь-

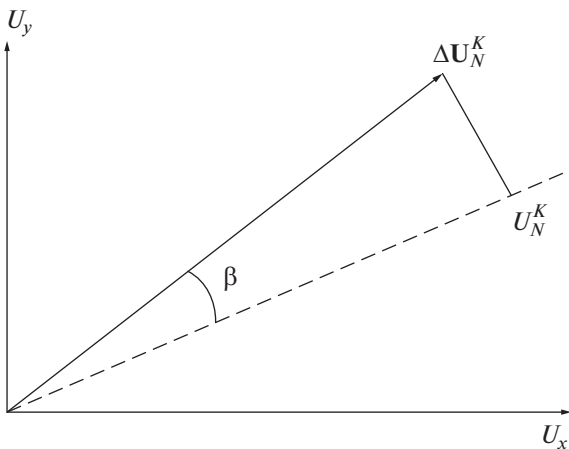


Рис. 1. Схема определения эффективной групповой скорости.

ным допущением для высоконерасбалансированных течений, среднюю скорость пробной молекулы относительно фоновых молекул, т.е.  $\bar{g}_N^K$ , можно вычислить как среднее значение относительных скоростей, полученное для восьми комбинаций  $\pm\bar{U}_N^K, \pm\bar{c}^K, \pm\bar{c}_N$ :

$$\begin{aligned} \bar{g}_N^K &= \frac{1}{8} (|\bar{U}_N^K + \bar{c}^K + \bar{c}_N| + |\bar{U}_N^K + \bar{c}^K - \bar{c}_N| + \\ &+ |\bar{U}_N^K - \bar{c}^K + \bar{c}_N| + |\bar{U}_N^K - \bar{c}^K - \bar{c}_N| + \\ &+ |-\bar{U}_N^K + \bar{c}^K + \bar{c}_N| + |-\bar{U}_N^K + \bar{c}^K - \bar{c}_N| + \\ &+ |-\bar{U}_N^K - \bar{c}^K + \bar{c}_N| + |-\bar{U}_N^K - \bar{c}^K - \bar{c}_N|) = \\ &= \frac{1}{4} (|\bar{U}_N^K + \bar{c}^K + \bar{c}_N| + |\bar{U}_N^K + \bar{c}^K - \bar{c}_N| + \\ &+ |\bar{U}_N^K - \bar{c}^K + \bar{c}_N| + |\bar{U}_N^K - \bar{c}^K - \bar{c}_N|) = \\ &= \frac{1}{2} [\max(|\bar{U}_N^K + \bar{c}^K|, \bar{c}_N) + \max(|\bar{U}_N^K - \bar{c}^K|, \bar{c}_N)]. \end{aligned}$$

Здесь учтено, что  $\bar{g}_N^K$  и восемь ее возможных значений – положительно определенные величины. Из выражения для суммы восьми слагаемых следует очевидное соотношение  $\bar{g}_N^K = \bar{g}_K^N = \bar{g}^{KN}$ . Соответствие суммы четырех слагаемых сумме двух функций максимума несложно проверить простым геометрическим построением.

Частота межкомпонентных столкновений с учетом (1) и (3)

$$\begin{aligned} v_N^K &= \sigma^{KN} \bar{g}^{KN} n_N = \frac{n_N k T_\infty}{4\bar{\mu}_\infty} \frac{\bar{g}^{KN}}{\sqrt{k T_\infty}} \times \\ &\times \left[ \sqrt{\frac{\bar{\mu}_\infty}{\mu_\infty^K}} \left( \frac{m^K}{\tilde{m}_\infty} \right)^{0.25} \left( \frac{T^K}{T_\infty} \right)^{0.25-sK/2} + \right. \\ &\left. + \sqrt{\frac{\bar{\mu}_\infty}{\mu_{\infty N}}} \left( \frac{m_N}{\tilde{m}_\infty} \right)^{0.25} \left( \frac{T_N}{T_\infty} \right)^{0.25-sN/2} \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

В этом выражении  $\tilde{m}_\infty = \sum_i \frac{m^i n_\infty^i}{n_\infty}$  – кажущаяся масса молекулы (суммирование по всем компонентам смеси);  $\bar{\mu}_\infty$  – вязкость смеси в невозмущенном потоке, определяемая по таблицам вязкости смесей.

В процессе  $KN$ -столкновений групповая скорость молекул, участвующих в этих столкновениях, может релаксировать до предельного значения  $\mathbf{U}^{KN}$ . Если в  $KN$ -столкновениях участвуют  $n^{KN}$  молекул каждого компонента, то закон сохранения импульса требует

$$\mathbf{U}^{KN} (m^K n^{KN} + m_N n^{KN}) = \mathbf{U}^K m^K n^{KN} + \mathbf{U}_N m_N n^{KN},$$

$$\mathbf{U}^{KN} = \frac{\mathbf{U}^K m^K + \mathbf{U}_N m_N}{m^K + m_N}.$$

По аналогии с работой [16] предусмотрим вариант неполной релаксации, при которой групповая скорость участвующих в  $KN$ -столкновениях молекул  $K$ -компонента после столкновений частично сохранит свое прежнее значение  $\mathbf{U}^K$ :

$$\mathbf{U}_N^{+K} = \mathbf{U}^K + \frac{\tau_p}{\tau_U} (\mathbf{U}^{KN} - \mathbf{U}^K), \quad (5)$$

где  $\mathbf{U}_N^{+K}$  – групповая скорость участвующих в  $KN$ -столкновениях молекул  $K$ -компонента после столкновения.

Параметр  $\frac{\tau_p}{\tau_U}$ , имеющий смысл отношения времени релаксации напряжений к времени релаксации групповой скорости, является свободным параметром модели, определяемым в процессе тестирования модельного кинетического уравнения. Он

может принимать значения  $\frac{\tau_p}{\tau_U} \leq 1$ . При  $\frac{\tau_p}{\tau_U} = 1$  под-

разумевается полная релаксация, т.е.  $\mathbf{U}_N^{+K} = \mathbf{U}^{KN}$ . Нетрудно убедиться в выполнении закона сохранения импульса в случае неполной релаксации:

$$\mathbf{U}^{KN} (m^K n^{KN} + m_N n^{KN}) = \mathbf{U}_N^{+K} m^K n^{KN} + \mathbf{U}_N^{+N} m_N n^{KN}.$$

Температура тех частей компонентов, которые участвуют в  $KN$ -столкновениях, может релаксировать до предельного значения  $T^{KN}$ . Из закона сохранения энергии следует

$$T^{KN} = \frac{1}{2} \left( T^K + \frac{m^K}{2k} (\mathbf{U}^K - \mathbf{U}^{KN})^2 + T_N + \frac{m_N}{2k} (\mathbf{U}_N - \mathbf{U}^{KN})^2 \right) = \frac{T^K + T_N}{2} + \frac{1}{6k} \frac{m^K m_N}{m^K + m_N} (\mathbf{U}^K - \mathbf{U}_N)^2.$$

В случае неполной релаксации

$$T_N^{+K} = T^K + \frac{\tau_p}{\tau_T} (T^{KN} - T^K),$$

где  $T_N^{+K}$  – температура молекул  $K$ -компонента, участвующих в  $KN$ -столкновениях, после столкновения. Параметр  $\frac{\tau_p}{\tau_T}$  связан с параметром  $\frac{\tau_p}{\tau_U}$  следующим соотношением:

$$\frac{\tau_p}{\tau_T} = \frac{\tau_p}{\tau_U} \left( 2 - \frac{\tau_p}{\tau_U} \right).$$

Систему кинетических уравнений для смеси одноатомных газов запишем по аналогии с модельным кинетическим уравнением [16]. Уравнение для  $K$ -компонента:

$$\frac{\partial f^K}{\partial t} + \xi_\alpha \frac{\partial f^K}{\partial x_\alpha} = v^{KK} (f_K^{+K} - f^K) + \sum_{N \neq K} v_N^K (f_N^{+K} - f^K).$$

Здесь  $f(t, x_1, x_2, x_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3)$  – функция распределения молекул по скоростям,  $\xi_i$  – проекция молекулярной скорости. Повторяющийся подстрочный греческий индекс подразумевает суммирование одночлена по всем значениям соответствующей координаты:

$$f_K^{+K} = \frac{n^K}{(2\pi R^K T^K)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{c}^K)^2}{2R^K T^K}\right) \times \left( 1 + \frac{(\mathbf{q}^K)_\alpha (c^K)_\alpha}{3\rho^K (R^K T^K)^2} \left( \frac{(\mathbf{c}^K)^2}{5R^K T^K} - 1 \right) \right),$$

где  $\rho^K = m^K n^K$ ,  $R^K = k/m^K$ ,  $\mathbf{c}^K = \xi - \mathbf{U}^K$ ,  $\mathbf{q}^K$  – тепловой поток;

$$f_N^{+K} = \frac{n^K}{(2\pi R^K T_N^{+K})^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{c}_N^{+K})^2}{2R^K T_N^{+K}}\right) \times \left( 1 + \frac{(\mathbf{q}^K)_\alpha (c_N^{+K})_\alpha}{3\rho^K (R^K T_N^{+K})^2} \left( \frac{(\mathbf{c}_N^{+K})^2}{5R^K T_N^{+K}} - 1 \right) \right),$$

где  $\mathbf{c}_N^{+K} = \xi - \mathbf{U}_N^{+K}$ .

Частоты столкновений  $v^{KK}$  и  $v_N^K$  определены уравнениями (2) и (4).

Система кинетических уравнений содержит уравнения всех компонент, связанные правыми частями.

Для тестирования модельного кинетического уравнения будет рассмотрена задача о профиле плоской ударной волны в двухкомпонентной смеси газов. Если газ движется вдоль одной из координатных осей, например оси  $x_1$ , обозначаемой далее как  $x$  ( $x_2 = y, x_3 = z$ ), то можно сократить количество измерений функции распределения, введя в рассмотрение две функции  $f_n$  и  $f_p$  для каждого из компонентов:

$$f_n(t, x, \xi_x) = \int f d\xi_y d\xi_z,$$

$$f_p(t, x, \xi_x) = \int (c_y^2 + c_z^2) f dc_y dc_z.$$

Здесь и далее  $c_i = \xi_i - U_i$  – проекция вектора тепловой скорости молекул. В одномерной задаче очевидно:  $c_y = \xi_y, c_z = \xi_z$ . Функция  $f_p$  необходима для вычисления моментов второго и третьего порядков.

Кинетические уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left| \frac{f_n^K}{f_p^K} \right| + \xi_x \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left| \frac{f_n^K}{f_p^K} \right| = \\ & = v^{KK} \left| \frac{f_{nK}^{+K} - f_n^K}{f_{pK}^{+K} - f_p^K} \right| + v_N^K \left| \frac{f_{nN}^{+K} - f_n^K}{f_{pN}^{+K} - f_p^K} \right|. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь

$$\begin{aligned} f_{nK}^{+K} &= \frac{n^K}{\sqrt{2\pi R^K T^K}} \exp\left(-\frac{(c^K)_x^2}{2R^K T^K}\right) \times \\ & \times \left[ 1 + \frac{(q^K)_x (c^K)_x}{15\rho^K (R^K T^K)^2} \left( \frac{(c^K)_x^2}{R^K T^K} - 3 \right) \right], \\ f_{pK}^{+K} &= \frac{2R^K T^K n^K}{\sqrt{2\pi R^K T^K}} \exp\left(-\frac{(c^K)_x^2}{2R^K T^K}\right) \times \\ & \times \left[ 1 + \frac{(q^K)_x (c^K)_x}{15\rho^K (R^K T^K)^2} \left( \frac{(c^K)_x^2}{R^K T^K} - 1 \right) \right], \\ f_{nN}^{+K} &= \frac{n^K}{\sqrt{2\pi R^K T_N^{+K}}} \exp\left(-\frac{(c_N^{+K})_x^2}{2R^K T_N^{+K}}\right) \times \\ & \times \left[ 1 + \frac{(q^K)_x (c_N^{+K})_x}{15\rho^K (R^K T_N^{+K})^2} \left( \frac{(c_N^{+K})_x^2}{R^K T_N^{+K}} - 3 \right) \right], \\ f_{pN}^{+K} &= \frac{2R^K T_N^{+K} n^K}{\sqrt{2\pi R^K T_N^{+K}}} \exp\left(-\frac{(c_N^{+K})_x^2}{2R^K T_N^{+K}}\right) \times \\ & \times \left[ 1 + \frac{(q^K)_x (c_N^{+K})_x}{15\rho^K (R^K T_N^{+K})^2} \left( \frac{(c_N^{+K})_x^2}{R^K T_N^{+K}} - 1 \right) \right], \\ (c_N^{+K})_x &= \xi_x - (U_N^{+K})_x = \xi_x - (U^K)_x - \\ & - \frac{\tau_p}{\tau_U} [(U^{KN})_x - (U^K)_x]. \end{aligned}$$

Моменты функции распределения:

$$\begin{aligned} n^K &= \int f_n^K d\xi_x, \\ (U^K)_x &= \frac{1}{n^K} \int \xi_x f_n^K d\xi_x, \\ T^K &= \frac{1}{3R^K n^K} \int [(c^K)_x^2 f_n^K + f_p^K] dc_x, \\ (q^K)_x &= \frac{n^K}{2} \int [(c^K)_x^3 f_n^K + (c^K)_x f_p^K] dc_x, \\ (p^K)_{xx} &= m^K \int (c^K)_x^2 f_n^K dc_x - n^K kT^K \end{aligned}$$

– неравновесное нормальное напряжение (элемент девиатора напряжений). Здесь учтено, что  $d(c^K)_x = dc_x = d\xi_x$ .

## ПРОФИЛЬ ПЛОСКОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

В данной работе задача о профиле ударной волны рассматривалась в качестве теста, имеющего своей целью оценить физическую адекватность разрабатываемого модельного уравнения. В этой связи детальное изучение процессов, протекающих в многокомпонентных ударных волнах [5], не рассматривалось. Задача решалась для двухкомпонентного газа.

Выбранная задача хорошо изучена как теоретически, так и экспериментально. На профиле ударной волны имеет место высоконеравновесное течение, характеризующееся значительным разделением профилей отдельных компонентов смеси. Кроме этого, решение задачи весьма чувствительно к выполнению законов сохранения массы, импульса и энергии. Даже небольшие неточности в выполнении этих законов не позволяют получить гладкие профили в нижней по потоку области течения.

Решение кинетического уравнения строилось как первая краевая задача. На границах вычислительной области задавались условия невозмущенного потока и условия Ренкина–Гюгонно. Учитывалось, что групповые скорости и температуры на границах, находящихся в условиях равновесия, одинаковы для обоих компонентов. Скорость звука и, следовательно, число Маха в невозмущенном потоке определялись по кажущейся массе молекул  $\tilde{m}_\infty$ . Из условий равновесия газовой среды на границах вычислительной области следует, что парциальные концентрации  $n^K/(n^K + n_N)$  и  $n_N/(n^K + n_N)$  за ударной волной соответствуют их значениям в невозмущенном потоке.

Для численного решения задачи использовался метод установления с шагом по времени  $\Delta t$ . Геометрическая сетка имела постоянный шаг  $\Delta x$ . Конечно-разностный шаблон по аналогии с [16] формировался на четырех узлах расчетной сетки со смещением против потока (молекулярного). В результате для  $\xi_x \geq 0$  и  $\xi_x \leq 0$  получены четырехдиагональные матрицы. Например, при  $\xi_x \geq 0$  в  $i$ -м узле расчетной сетки конечно-разностный аналог кинетического уравнения (6) имеет вид

$$\begin{aligned} & (1/6) \text{Ku} F_{i-2} - \text{Ku} F_{i-1} + \\ & + [1 + 0.5 \text{Ku} + \Delta t (v^{KK} + v_N^K)] F_i + \\ & + (1/3) \text{Ku} = \Delta t (v^{KK} F_K^{+K} + v_N^K F_N^{+K}) + F_i^{j-1}. \end{aligned}$$

Здесь  $\text{Ku} = \xi_x \Delta t / \Delta x$  – аналог числа Куранта,  $F_i^{j-1}$  – значение искомой функции на предыдущем шаге по времени. Значения  $v^{KK}$ ,  $v_N^K$ ,  $F_K^{+K}$ ,  $F_N^{+K}$  также вычислялись на предыдущем шаге  $\Delta t$ .

Показанные на графиках профили плотности и удельных напряжений построены для смеси аргона

и гелия при  $M_\infty = 2.03\text{--}2.05$ . Для сравнения использованы экспериментальные данные работы [11].

На рис. 2–5 показаны профили плотности и удельных напряжений для смеси аргона и гелия при парциальных концентрациях 13 и 50% аргона и при различных значениях параметра  $\tau_p/\tau_U$ . Данные работы [11] для концентрации 94% аргона не использовались ввиду большого разброса экспериментальных точек. Свободный параметр модели, определяющий зависимость коэффициента вязкости от температуры, принимался одинаковым для обоих компонентов:  $s = sK = sN$ .

Рассчитанные профили приведены к единичному отрезку:

$$\rho^* = \frac{\rho - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1}, \quad T^* = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1}.$$

Индексы 1 и 2 соответствуют значению параметра перед и за ударной волной. Значение координаты  $x/\lambda_\infty = 0$  соответствует середине профиля суммарной плотности.

Профили на рис. 2 и 3 показывают, что лучшее соответствие экспериментальным данным наблюдается при  $\tau_p/\tau_U = 0.8\text{--}1.0$ . Замедление релаксационного процесса,  $\tau_p/\tau_U < 0.8$ , приводит к большему отклонению расчетных профилей от эксперимен-

тальных. Если принять  $\tau_p/\tau_U = 1$ , то (5) упростится, так как  $\mathbf{U}_N^{+K} = \mathbf{U}^{KN}$  и  $T_N^{+K} = T^{KN}$ . Тогда

$$f_N^{+K} = \frac{n^K}{(2\pi R^K T^{KN})^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{c}^{KN})^2}{2R^K T^{KN}}\right) \times \left[1 + \frac{(q^K)_\alpha (c^{KN})_\alpha}{3\rho^K (R^K T^{KN})^2} \left(\frac{(\mathbf{c}^{KN})^2}{5R^K T^{KN}} - 1\right)\right],$$

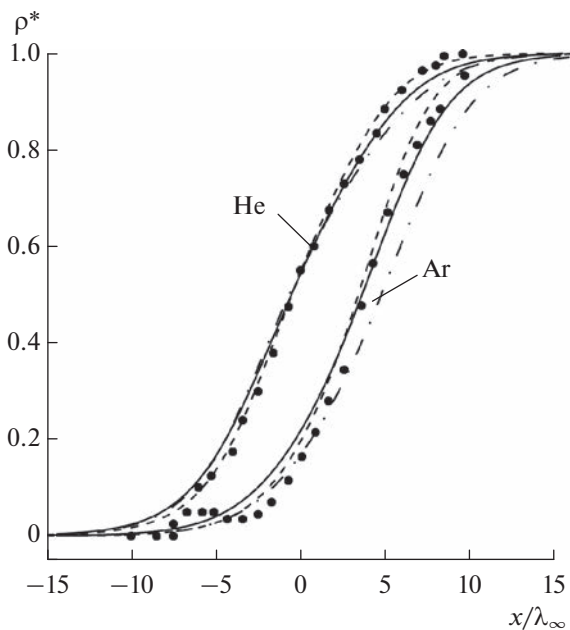
где  $\mathbf{c}^{KN} = \boldsymbol{\xi} - \mathbf{U}^{KN}$ .

На рис. 4 и 5 показаны профили удельных напряжений  $T_{xx}$  и  $T_{yy}$ , рассчитанные по соотношениям

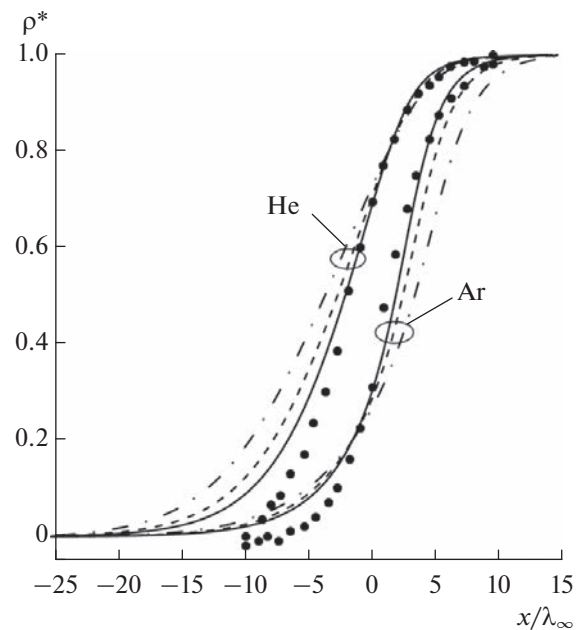
$$T_{xx} = \frac{P_{xx}}{\rho R}, \quad T_{yy} = \frac{P_{yy}}{\rho R},$$

где  $P_{xx}$  и  $P_{yy}$  – компоненты тензора напряжений. Они не противоречат экспериментальным данным.

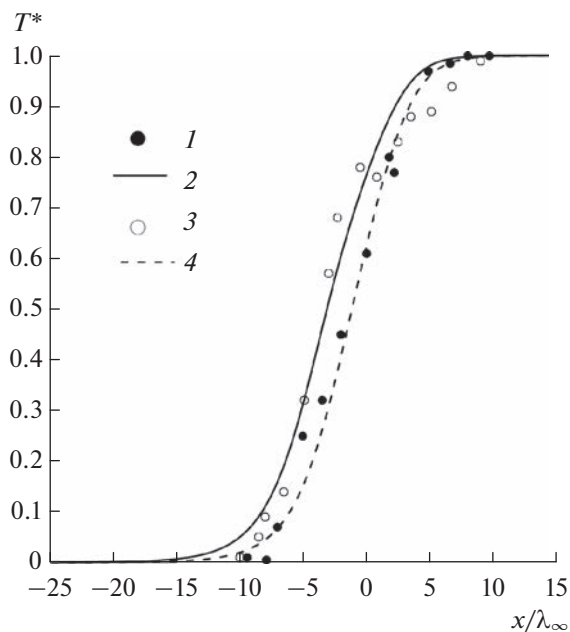
На рис. 6 и 7 показаны сравнительные профили плотности и теплового потока для смеси аргона и гелия, полученные с использованием БГК- и разрабатываемой моделей. Профили плотности обеих моделей практически совпадают. Профили теплового потока существенно различаются, что является известным фактом, связанным с неверным числом Прандтля БГК-модели.



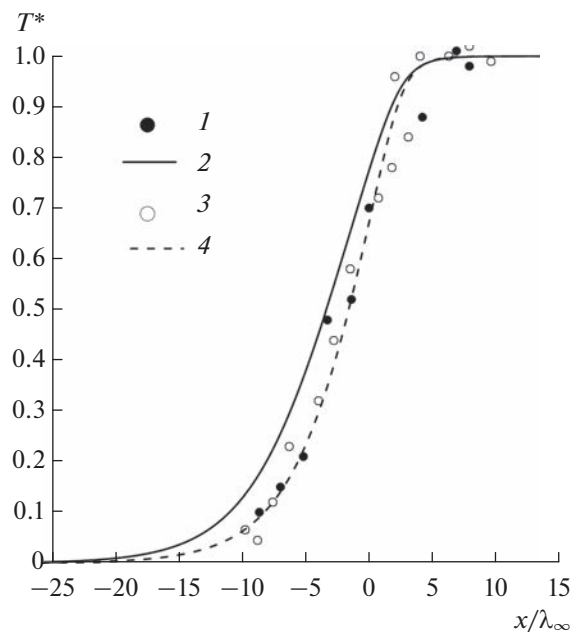
**Рис. 2.** Профили плотности в плоской ударной волне двухкомпонентного газа, содержание аргона – 13%,  $M_\infty = 2.03$ ,  $s = 1$ : точки – экспериментальные данные [11], сплошная линия –  $\tau_p/\tau_U = 1$ , штриховая – 0.8, штрихпунктир – 0.6.



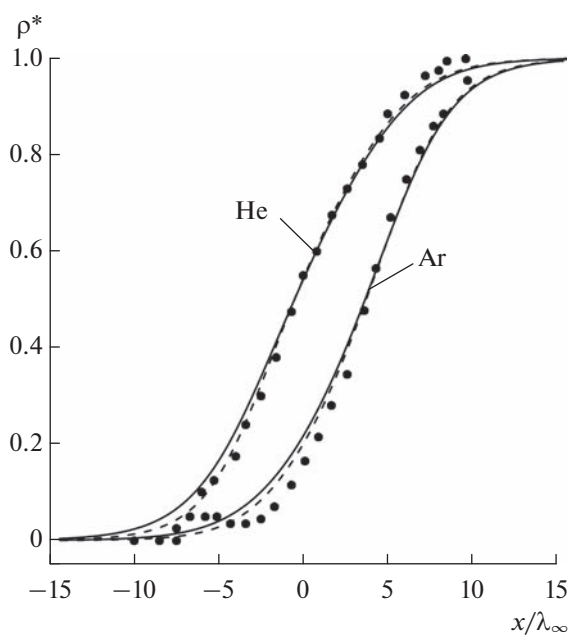
**Рис. 3.** Профили плотности в плоской ударной волне двухкомпонентного газа, содержание аргона – 50%,  $M_\infty = 2.05$ ,  $s = 1$ : точки – экспериментальные данные [11], сплошная линия –  $\tau_p/\tau_U = 1$ , штриховая – 0.8, штрихпунктир – 0.6.



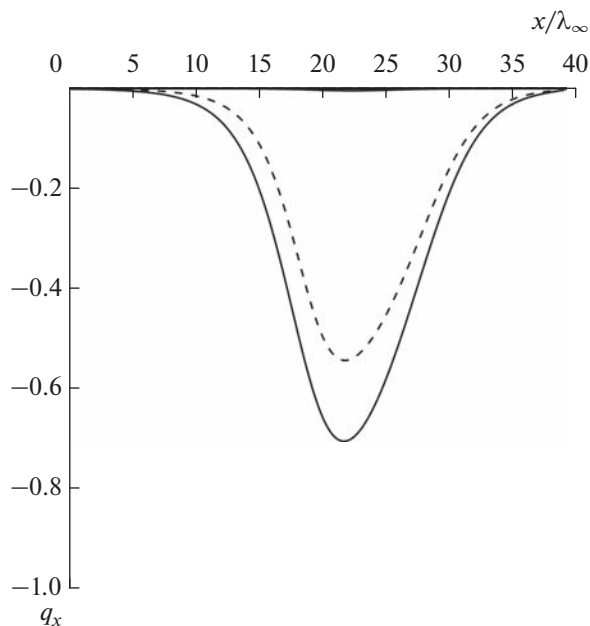
**Рис. 4.** Профили удельных напряжений гелия в плоской ударной волне двухкомпонентного газа, содержание аргона – 13%,  $M_\infty = 2.03$ ,  $s = 1$ ,  $\tau_p/\tau_U = 1$ ; 1, 2 –  $T_{xx}$ ; 3, 4 –  $T_{yy}$  (1, 3 – экспериментальные [11]; 2, 4 – расчетные данные).



**Рис. 5.** Профили удельных напряжений гелия в плоской ударной волне двухкомпонентного газа при содержании аргона 50%,  $M_\infty = 2.05$ : обозначения те же, что на рис. 4.



**Рис. 6.** Профили плотности в плоской ударной волне двухкомпонентного газа, содержание аргона – 13%,  $M_\infty = 2.03$ ,  $s = 1$ ,  $\tau_p/\tau_U = 1$ : точки – экспериментальные данные [11], сплошная линия – разрабатываемая модель, штриховая – модель БГК.



**Рис. 7.** Профили теплового потока в плоской ударной волне двухкомпонентного газа, содержание аргона – 13%,  $M_\infty = 2.03$ ,  $s = 1$ ,  $\tau_p/\tau_U = 1$ : сплошная линия – разрабатываемая модель, штриховая – модель БГК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведена система модельных кинетических уравнений для смеси одноатомных газов. По аналогии с предложенной моделью может быть построена система уравнений для смеси многоатомных газов. Кинетические уравнения системы позволяют построить применимую для описания течений плотных газов систему моментных уравнений для каждого компонента газа. Проведенные численные тесты показывают, что разработанная модель дает удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными для одноатомных газов. Основные отличия разработанной модели от известных модельных кинетических уравнений для смеси газов заключаются в следующем.

— Относительная скорость движения молекул разных компонентов выражена через осредненные величины тепловых и групповых скоростей, что приводит к достаточно простым выражениям для частоты межмолекулярных столкновений и повышает экономичность модели с точки зрения количества вычислительных операций.

— Частота столкновений различных компонентов содержит коэффициент вязкости смеси, определяемый только в невозмущенном потоке по известным табличным данным для данного состава смеси. В результате отпадает необходимость в использовании аппроксимаций этого коэффициента, зачастую весьма сложных, в зависимости от парциального состава и температуры.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (номер темы FSFF-2023-0008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сон К.Э. Редуцирование полной системы уравнений химической кинетики для течений многокомпонентных высокотемпературных газов на основе метода частичного локального равновесия // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 81.
2. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Трехкомпонентная химическая модель неидеальной плазмы “для пользователей” // ТВТ. 2021. Т. 59. № 1. С. 3.
3. Великодный В.Ю., Качармин С.В. Структура ударных волн в трехкомпонентных газовых смесях // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т. 10. <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/326/>
4. Демидов И.В., Кузнецов М.М., Кулешова Ю.Д., Тихоновец А.В. Асимптотически точное значение функции распределения пар молекул в ударно сжатой сильно диспергированной смеси газов // IX Поляховские чтения. Матер. Междун. науч. конф. по механике. 9–12 марта 2021. СПб.: Изд-во ВВМ, 2021. С. 471.
5. Demidov I.V., Kuznetsov M.M., Kuleshova Y.D., Tikhonovets A.V. Analytical Theory of High-speed Nonequilibrium in a Binary Mixture of Gases with a Predominant Light Component // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2056. 012008.
6. Harris W.E., Bienkovski G.K. An Asymptotic Theory of Shock Structure in Binary Gas Mixtures of Disparate Masses // Rarefied Gas Dynamics. 1969. V. 6. P. 397.
7. Bird G.A. The Structure of Normal Shock Waves in a Binary Gas Mixture // J. Fluid Mech. 1968. V. 31. Pt. 4. P. 657.
8. Куликов С.В., Соловьева М.Е. Об эффективности статистического моделирования ударной волны в газовой смеси // ЖВМиМФ. 1988. Т. 28. № 12. С. 1867.
9. Куликов С.В. Поступательная неравновесность трехкомпонентного газа во фронте ударной волны // МЖГ. 1997. № 4. С. 171.
10. Райнес А.А. Численное исследование температурных макропараметров в ударной волне в бинарной смеси газов на базе кинетического уравнения Больцмана // МЖГ. 2003. № 1. С. 154.
11. Бочкарев А.А., Ребров А.К., Тимошенко Н.И. Структура ударной волны в смеси Ar–He // Изв. СО АН СССР. 1976. № 3. Вып. 1. С. 76.
12. Ворошилова Ю.Н. Модельные потоки на разных стадиях релаксации // Вестн. СПб. ун-та. Математика. Механика. Астрономия. 2018. Т. 5(63). Вып. 2. С. 278.
13. Oguchi H. A Kinetic Model for a Binary Mixture and its Application to a Shock Structure // Rarefied Gas Dynamics. 1967. V. 1. P. 745.
14. Abe K., Oguchi H. Shock Wave Structure in Binary Gas Mixture // Rarefied Gas Dynamics. 1969. V. 6. P. 425.
15. Pirner M. Kinetic Modeling of Gas Mixtures. Würzburg: Würzburg University Press, 2018. 222 p.
16. Никитченко Ю.А. Модельное кинетическое уравнение многоатомных газов // ЖВМиМФ. 2017. Т. 57. № 11. С. 1882.
17. Ларина И.Н., Рыков В.А. Метод расщепления второго порядка точности для решения уравнения Больцмана // Матем. моделирование. 2002. Т. 14. № 8. С. 96.
18. Ларина И.Н., Рыков В.А. Метод численного решения уравнения Больцмана при малых числах Кнудсена // Матем. моделирование. 2000. Т. 12. № 6. С. 109.
19. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.



УДК 532.529.6:534-14

## ДИНАМИКА ПУЗЫРЬКОВ В СФЕРИЧЕСКОМ КЛАСТЕРЕ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ДАВЛЕНИЯ ЖИДКОСТИ

© 2023 г. Р. И. Нигматулин, А. А. Аганин, И. А. Аганин\*, А. И. Давлетшин

Институт механики и машиностроения – ОСП ФГБУН  
“Федеральный исследовательский центр “КазНЦ РАН”, г. Казань, Россия

\*E-mail: aganel@gmail.com

Поступила в редакцию 18.02.2023 г.

После доработки 16.04.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Рассматривается отклик газовых (воздушных) пузырьков в сферическом кластере на повышение давления окружающей жидкости (воды). Наблюдение проводится лишь до тех пор, пока какой-либо пузырек кластера не разрушится или не столкнется с другим пузырьком. Исследуется влияние амплитуды повышения давления жидкости, а также положения пузырьков в кластере, взаимодействия между пузырьками. Центры пузырьков кластера располагаются в узлах кубической сетки, один из которых находится в центре кластера. Влияние взаимодействия пузырьков оценивается сравнением с откликом одиночного пузырька. Кластер состоит из 123 пузырьков, давление жидкости – 1 бар. Первоначально пузырьки сферические с радиусом 0.1 мм, радиус кластера – около 3 мм. Применяется дискретная модель, в которой наряду с радиальными колебаниями пузырьков моделируются также их перемещения в жидкости и их малые деформации. Установлено, что максимум давления в пузырьках, достигаемый до разрушения или столкновения каких-либо из них, реализуется при повышении давления жидкости на 10 бар и оказывается примерно в 6500 раз больше их начального давления и примерно в 30 раз больше, чем при отклике одиночного пузырька.

DOI: 10.31857/S0040364423050101

### ВВЕДЕНИЕ

Динамика парогазовых пузырьков в жидкости представляет значительный интерес для многих приложений. Их образование может приводить как к разнообразным проблемам, так и к различным полезным результатам. Так, возникновение кавитационных пузырьков вызывает повреждение лопаток гидротурбин [1], гребных винтов водных движителей [2], клапанов и мембран, регулирующих потоки жидкости [3], лопастей гидронасосов, перекачивающих жидкость [4], и др. Вместе с тем возникновение кавитационных пузырьков способствует ультразвуковой очистке различных твердых поверхностей от загрязнений (стенок промышленных теплообменников [5], мембранных фильтров [6], чипов микросхем [7] и др.), наноструктуризации твердых поверхностей [8], ультразвуковой стирке изделий из тканей [9], дроблению камней в почках фокусированными ударно-акустическими импульсами [10, 11], обеззараживанию воды [12] и т.д.

К настоящему времени наиболее изученной является динамика одиночных пузырьков (например, [13–17]). Изложение фундаментальных закономерностей динамики одиночных пузырьков (и пузырьков жидкостей) можно найти в монографиях [13–15]. Динамика неодионых пузырьков (пузырьков в кластерах) может оказаться существен-

но иной. В частности, максимальные давления внутри пузырьков кластеров могут быть значительно выше, чем в одиночных пузырьках в аналогичных обстоятельствах [18–20]. По этой причине считается [21, 22], что наличие соседних пузырьков необходимо для достижения их сверхсжатия до реализации в их полости термоядерных условий.

При изучении динамики пузырьков в кластерах зачастую предполагается, что пузырьки являются чисто сферическими, а выполнение этого допущения никак не проверяется. Такой подход использовался, например, в континуальных моделях пузырьковых кластеров в [19, 20, 23–26], в дискретных моделях пузырьковых кластеров [27–29]. Он применялся также в работах [30, 31], где кластер интерпретировался как большая капля жидкости со множеством микропузырьков. Ясно, что если деформации пузырьков будут не малыми (а особенно, если они приведут к разрушению пузырьков), то выявленные закономерности могут оказаться существенно иными. Это продемонстрировано, например, в [32], где при использовании допущения о сферичности пузырьков экстремальные давления в пузырьках получаются более чем в 10 раз выше, чем когда пузырьки принимаются деформируемыми.

В настоящей работе рассматривается динамика пузырьков в сферическом кластере при повы-

шении давления окружающей жидкости. Основное внимание направлено на изучение влияния амплитуды повышения давления. При этом рассмотрение динамики пузырьков проводится лишь до тех пор, пока какой-либо пузырек кластера не разрушится или не столкнется с другим пузырьком. Исследование проводится с помощью дискретной модели [33], в которой наряду с радиальными колебаниями каждого из пузырьков явно описываются также его перемещения в жидкости и несферические деформации. Явное описание перемещений и деформаций пузырьков позволяет контролировать выполнение условий нестолкновения и неразрушения пузырьков. В этом смысле результаты при условиях настоящей работы являются более достоверными, чем тогда, когда допущения о нестолкновении и неразрушении пузырьков применяются, но не контролируются. Влияние повышения давления жидкости на различие динамики пузырьков в линейных, плоских и сферических кластерах исследовалось в [34]. В отличие от настоящей работы повышение давления в указанных исследованиях было малым, так что пузырьки в ходе отклика принимались чисто сферическими, а справедливость данного предположения проверялась контрольными расчетами по модели [33], используемой в настоящей работе.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается динамика газовых (воздушных) пузырьков в кластере (рис. 1) в результате повышения давления окружающей жидкости (воды) в комнатных условиях (температура – 20°C, давление – 1 бар). До начального момента времени  $t = 0$  пузырьки и жидкость покоятся, радиусы пузырьков  $R_k$  ( $k$  – номер пузырька,  $1 \leq k \leq K$ ,  $K = 123$  – количество пузырьков в кластере) равны  $R_0 = 0.1$  мм,

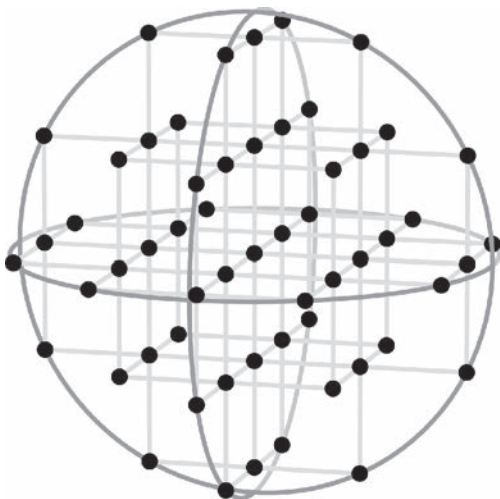


Рис. 1. Сферический кластер пузырьков кубической структуры.

давление жидкости  $p_L = 1$  бар. Кластер имеет кубическую структуру: пузырьки расположены в узлах кубической сетки. Кластер сферический в том смысле, что центры пузырьков находятся внутри сферической области, при этом один из пузырьков располагается в центре этой области. Радиус кластера  $R_{cl}$ , под которым понимается расстояние между центром кластера и центром наиболее удаленного от него пузырька, в начальный момент времени  $t = 0$  равен  $R_{cl,0} \approx 30R_0$ , начальное расстояние между центрами ближайших пузырьков  $d_0 \approx 10R_0$ .

Давление  $p_k$  внутри  $k$ -го пузырька определяется выражением

$$p_k = p_{g,0} \left( \frac{R_0}{R_k} \right)^{3\gamma} + p_v, \quad (1)$$

где  $p_{g,0}$  – начальное давление газа в пузырьке;  $\gamma$  – показатель адиабаты газа ( $\gamma = 1.4$ );  $p_v$  – давление пара окружающей жидкости, находящегося в состоянии насыщения при температуре жидкости  $T_{L\infty} = 20^\circ\text{C}$  ( $p_v = 0.023$  бар). Отметим, что масса газа в пузырьке при его расширении/сжатиях не меняется и остается равной своему начальному значению  $(4/3)\pi\rho_{g,0}R_0^3$ , а масса пара варьируется как  $(4/3)\pi\rho_v R_k^3$  в результате изменения радиуса пузырька. Здесь  $\rho_{g,0}$  – плотность газа при температуре  $T_{L\infty}$ .

Давление жидкости  $p_{L\infty}$  меняется следующим образом:

$$p_{L\infty} = \begin{cases} p_L, & t < 0, \\ p_L + \Delta, & t \geq 0, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\Delta$  – приращение (ударное) давления. Начальное давление в пузырьках  $p_{b,0}$  определяется выражением  $p_{b,0} = p_L + (2\sigma/R_0)$ , где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения ( $\sigma = 0.0725$  Н/м). Из (1), (2) следует, что  $p_{g,0} = p_{b,0} - p_v = p_L + (2\sigma/R_0) - p_v$ .

Основное внимание направлено на изучение влияния ударного скачка давления  $\Delta$  (в диапазоне  $0 < \Delta \leq 30p_L$ , для которого модель настоящей работы достоверна) на величину максимальных давлений, достигаемых в пузырьках, до тех пор, пока какой-либо из них не разрушится или не столкнется с другим пузырьком.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Применяется дискретная математическая модель совместной динамики пузырьков [33], в которой учитываются их радиальные колебания, пространственные перемещения и деформации, принимаются во внимание эффекты вязкости и сжимаемости жидкости, поверхностного натяжения. В этой модели поверхность  $k$ -го пузырька в сфе-

рической системе координат  $(r_k, \theta_k, \varphi_k)$  с началом отсчета в центре этого пузырька записывается как

$$r_k = R_k(t) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=-n}^n a_{nk}^m(t) Y_n^m(\theta_k, \varphi_k).$$

Здесь  $Y_n^m(\theta_k, \varphi_k) = P_n^{|m|}(\cos\theta_k) e^{im\varphi_k}$  – сферическая функция с номером  $n$  порядка  $m$ ,  $P_n^{|m|}$  – присоединенный полином Лежандра степени  $n$  порядка  $|m|$ ,  $a_{nk}^m$  – амплитуда отклонения сферической поверхности  $r_k = R_k$  в виде сферической функции  $Y_n^m(\theta_k, \varphi_k)$ ,  $i$  – мнимая единица.

Положение  $k$ -го пузырька определяется радиус-вектором его центра  $\mathbf{p}_k = x_k \mathbf{i} + y_k \mathbf{j} + z_k \mathbf{k}$ , где  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  – направляющие векторы осей декартовых координат  $x, y, z$  с началом отсчета в центре кластера. Отклонение поверхности  $k$ -го пузырька от сферической в виде гармоник степени  $n$  характеризуется величиной  $\varepsilon_{nk}$ , определяемой как

$$\begin{aligned} \varepsilon_{nk} &= \varepsilon_{nk, \max} \quad \text{при} \quad \varepsilon_{nk, \max} + \varepsilon_{nk, \min} \geq 0, \\ \varepsilon_{nk} &= \varepsilon_{nk, \min} \quad \text{при} \quad \varepsilon_{nk, \max} + \varepsilon_{nk, \min} < 0, \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_{nk, \max} = \max_{\theta_k, \varphi_k} \varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k)$  – максимум положительного отклонения,  $\varepsilon_{nk, \min} = \min_{\theta_k, \varphi_k} \varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k)$  – максимум отрицательного отклонения,  $\varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k) = \sum_{m=-n}^n \varepsilon_{nk}^m Y_n^m(\theta_k, \varphi_k)$  – величина отклонения от сферической поверхности  $r_k = R_k$  в точке  $\theta_k, \varphi_k$  в виде гармоник степени  $n$  ( $\varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k) > 0$ , если отклонение наружу пузырька, и  $\varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k) < 0$ , если отклонение внутрь),  $\varepsilon_{nk}^m = a_{nk}^m / R_k$ .

Деформации пузырьков считаются малыми:  $\varepsilon_{nk}^2 \ll 1$  при любых  $n$  и  $k$ .

Изменение радиуса  $k$ -го пузырька кластера, положения центра этого пузырька и его несферичности описывается уравнениями

$$\begin{aligned} R_k \ddot{R}_k + \frac{3\dot{R}_k^2}{2} - \frac{3\dot{p}_k^1 \dot{p}_k^{1'} \beta_{110}^{1'1'0}}{8} + \frac{2\sigma}{\rho_L R_k} - \frac{p_k - p_L}{\rho_L} + \\ + \Psi_{0k} + \Delta_k = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq k}}^K \left[ \frac{\dot{B}_{0j}}{d_{kj}} - \frac{B_{0j} \dot{d}_{kj}}{d_{kj}^2} - \frac{(R_j^3 \dot{p}_j^1 C_{10kj}^{1'0})'}{2d_{kj}^2} \right] - \\ - \frac{9B_{0j} \dot{p}_k^{1'} C_{01kj}^{01'} \beta_{110}^{1'1'0}}{4d_{kj}^2} + \sum_{\substack{s=1, \\ s \neq j}}^K \frac{(R_j^3 B_{0s} C_{01js}^{01'} C_{10kj}^{1'0})'}{2d_{kj}^2 d_{js}^2} + \\ + \sum_{\substack{s=1, \\ s \neq k}}^K \frac{9B_{0j} B_{0s} C_{01kj}^{01'} C_{01ks}^{01'} \beta_{110}^{1'1'0}}{8d_{kj}^2 d_{ks}^2} \Big]; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} R_k \dot{p}_k^m + 3\dot{R}_k \dot{p}_k^m - 2\dot{R}_k \dot{p}_k^{1'} \varepsilon_{2k}^{2'} \beta_{211}^{2'1'-m} - \frac{7\dot{p}_k^{1'} a_{2k}^{2'} \beta_{211}^{2'1'-m}}{6} - \\ - \frac{3\dot{p}_k^{1'} a_{2k}^{2'} \beta_{211}^{2'1'-m}}{2} + \Psi_{1k}^m = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq k}}^K \left[ \frac{3(R_k B_{0j} C_{01kj}^{0m})'}{d_{kj}^2} - \right. \\ - \frac{3(R_k R_j^3 \dot{p}_j^{1'} C_{11kj}^{1'm})'}{2d_{kj}^3} - \frac{6R_k B_{0j} C_{01kj}^{0m} \dot{d}_{kj}}{d_{kj}^3} \\ - \frac{5R_k B_{0j} \dot{p}_k^{1'} C_{02kj}^{02'} \beta_{211}^{2'1'-m}}{d_{kj}^3} + \frac{3(B_{0j} C_{01kj}^{01'} a_{2k}^{2'})' \gamma_{211}^{2'1'-m}}{2d_{kj}^2} \\ \left. - \frac{B_{0j} (\dot{a}_{2k}^{2'} + 2\dot{R}_k \varepsilon_{2k}^{2'}) C_{01kj}^{01'} \beta_{121}^{1'2'-m}}{d_{kj}^2} \right], \quad m = -1, 0, 1; \\ R_k \ddot{a}_{nk}^m + 3\dot{R}_k \dot{a}_{nk}^m - (n-1) \ddot{R}_k a_{nk}^m - \\ - \delta_{2n} \frac{27\dot{p}_k^1 \dot{p}_k^{1'} \beta_{112}^{1'1'-m}}{8} + \frac{3}{2} \sum_{s=\max(2, n-1)}^{n+1} \left[ \frac{\dot{p}_k^{1'} a_{sk}^{s'} \gamma_{s1n}^{s'1'-m}}{(s+1)} - \right. \\ \left. - \frac{(n+1) (\dot{a}_{sk}^{s'} + 2\dot{R}_k \varepsilon_{sk}^{s'}) \dot{p}_k^{1'} \beta_{1sn}^{1's'-m}}{(s+1)} + \frac{\dot{p}_k^{1'} a_{sk}^{s'} \phi_{s1n}^{s'1'-m}}{(s+1)} \right] + \\ + \frac{\sigma(n^2 - 1)(n+2) \varepsilon_{nk}^m}{\rho_0 R_k} + \Psi_{nk}^m = \\ = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq k}}^K \left[ - \frac{3(2n-1)(n+1) R_k^{n-2} B_{0j} \dot{p}_k^{1'} C_{0(n-1)kj}^{0(n-1)'} \beta_{(n-1)n}^{(n-1)1'-m}}{2nd_{kj}^n} + \right. \\ + \frac{(2n+1) (R_k^n B_{0j} C_{0nkj}^{0m})'}{d_{kj}^{n+1}} + \\ + \sum_{s=\max(2, n-1)}^{n+1} \left( \frac{3(B_{0j} a_{sk}^{s'} C_{01kj}^{01'})' \gamma_{1sn}^{1's'-m}}{2d_{kj}^2} - \right. \\ \left. - \frac{3(n+1) B_{0j} (\dot{a}_{sk}^{s'} + 2\dot{R}_k \varepsilon_{sk}^{s'}) C_{01kj}^{01'} \beta_{1sn}^{1's'-m}}{2(s+1)d_{kj}^2} \right) \Big], \\ n = 2, 3, \dots; m = -n, -n+1, \dots, n. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\rho_L$  – плотность жидкости ( $\rho_L = 998 \text{ кг/м}^3$ );  $p_k^{\mp 1} = (x_k \pm iy_k)/2$ ;  $p_k^0 = z_k$ ;  $d_{kj}$  – расстояние между центрами  $k$ -го и  $j$ -го пузырьков;  $\delta_{2n}$  – дельта Кронекера;  $B_{0k}^0 = -R_k^2 \dot{R}_k$ , точка сверху и штрих около выражений в круглых скобках  $(abc)'$  означают производные по времени;  $C_{n\gamma kj}^{m\zeta} = C_{n\gamma kj}^{m\zeta}(t) = C_{n\gamma}^{m\zeta} Y_{n+\gamma}^{m-\zeta}(\theta_{kj}, \varphi_{kj})$ ,  $\alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$ ,  $\beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$ ,  $\gamma_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$ ,  $\phi_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$ ,  $C_{n\gamma}^{m\zeta}$  – числа, определяемые следующими выражениями:

$$\alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = \frac{2\vartheta + 1(\vartheta - |\zeta|)!}{4\pi(\vartheta + |\zeta|)!} \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta Y_\eta^\nu(\theta, \varphi) Y_\xi^\psi(\theta, \varphi) Y_\vartheta^\zeta(\theta, \varphi) d\theta d\varphi,$$

$$\beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = \frac{\eta(\eta + 1) + \xi(\xi + 1) - \vartheta(\vartheta + 1)}{2} \alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta},$$

$$\gamma_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = 2\alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} - \beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta},$$

$$\phi_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = \frac{2(2 - \vartheta)}{3} \alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} - \beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta},$$

$$C_{n\gamma}^{m\zeta} = (-1)^{n+\frac{|m-\zeta|-|m+\zeta|}{2}} \frac{(n + \gamma - |m - \zeta|)!}{(n - |m|)!(\gamma + |\zeta|)!};$$

$\Psi_{0k}, \Psi_{1k}, \Psi_{nk}^m$  – слагаемые, учитывающие влияние вязкости жидкости;

$$\Psi_{0k} = \frac{4v_L \dot{R}_k}{R_k}, \quad \Psi_{1k}^m = \frac{18v_L \dot{p}_k^m}{R_k},$$

$$\Psi_{nk}^m = \frac{2(n+1)v_L}{R_k} \left( (n+2)\dot{a}_{nk}^m + 2(n-1)\dot{R}_k \varepsilon_{nk}^m \right),$$

где  $v_L$  – коэффициент вязкости жидкости ( $v_L = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с),  $\Delta_k$  – слагаемое, учитывающее влияние сжимаемости жидкости:

$$\Delta_k = -\frac{\dot{R}_k}{c_L} \left( R_k \ddot{R}_k + \frac{\dot{R}_k^2}{2} + \frac{p_k - p_L}{\rho_L} \right) -$$

$$- \frac{R_k}{c_L} \left( \frac{\dot{p}_k - \dot{p}_L}{\rho_L} - \frac{4v_L \dot{R}_k}{R_k} \right),$$

где  $c_L$  – скорость звука в жидкости ( $c_L = 1500$  м/с). Наличие множителей с повторяющимися верхними индексами со штрихами (одним или двумя) подразумевает суммирование в диапазонах, определяемых соответствующими индексами, например,  $\dot{p}_k^{1'} \dot{p}_k^{1''} \beta_{110}^{1'1''0} = \sum_{b=-1}^1 \sum_{q=-1}^1 \dot{p}_k^{b \cdot q} \dot{p}_k^{bq0} \beta_{110}^{1' \cdot s'} \gamma_{s1n}^{s'1'm} = \sum_{b=-1}^1 \sum_{q=-s}^s \dot{p}_k^{b \cdot q} \dot{a}_{sk}^{qbm}$ .

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

Согласно принятой постановке задачи, отклик пузырьков кластера на повышение давления жидкости рассматривается только до тех пор, пока какой-либо из них не разрушится или не столкнется с другими пузырьками. В качестве критерия отсутствия столкновения пузырьков применяется следующее неравенство:

$$\delta_{\min} = \min_{k,j} \left( 1 - \frac{R_k + R_j}{d_{kj}} \right) > 0, \tag{6}$$

а в качестве критерия отсутствия разрушения пузырьков:

$$\varepsilon_{\max} = \max_{k,n} |\varepsilon_{nk}| < 1. \tag{7}$$

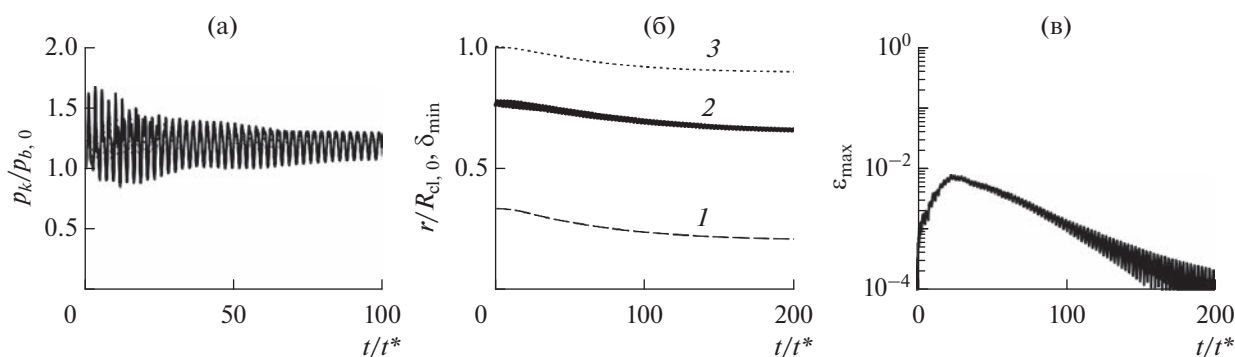
В рамках модели совместной динамики пузырьков (3)–(5) критерии (6), (7) являются наиболее естественными.

**Характерные сценарии динамики пузырьков.** Исследования отклика пузырьков кластера на повышение начального давления жидкости показывают, что в зависимости от величины приращения  $\Delta$  можно выделить три характерных сценария динамики пузырьков до разрушения одного из них или не столкновения с другим пузырьком.

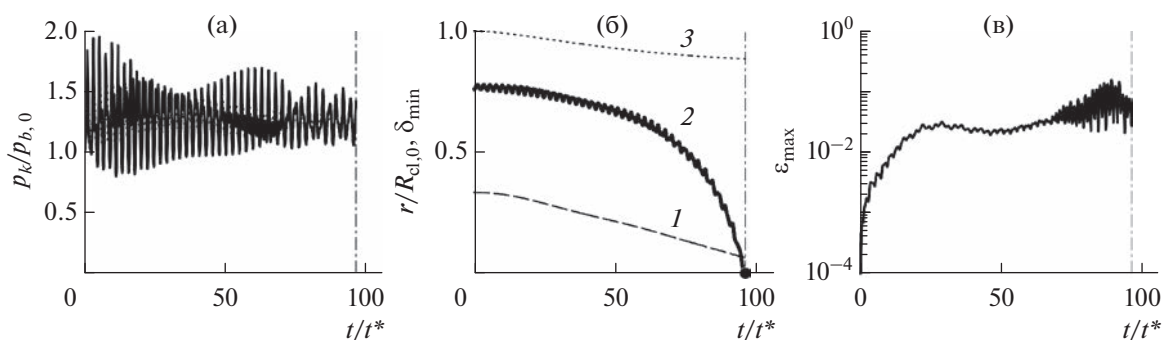
Первый сценарий реализуется при малых  $\Delta$ . Данный сценарий иллюстрируется на рис. 2 (на этом и следующих рисунках  $t^* = R_0 \sqrt{\rho_L/p_L} \approx 27$  мкс). Основным отличием данного сценария является то, что пузырьки кластера в ходе отклика мало перемещаются и мало деформируются, так что ни один из них не разрушается и не сталкивается с другими пузырьками. В результате акустического и вязкого демпфирования радиальные и деформационные колебания пузырьков, а также их перемещения по жидкости асимптотически стремятся к нулю. В итоге кластер переходит в новое равновесное состояние, соответствующее давлению жидкости  $p_{L\infty} = p_L + \Delta$ .

По мере повышения приращения начального давления жидкости  $\Delta$  первый сценарий сменяется вторым. Второй сценарий (рис. 3) характеризуется большими перемещениями пузырьков на фоне все еще относительно небольших их деформаций. При этом все пузырьки за исключением центрального, центр которого остается неподвижным, перемещаются к центру кластера. Скорость перемещения пузырьков по мере их удаления от центра кластера уменьшается. В результате через некоторое время шесть пузырьков, ближайших к центральному, сталкиваются с ним (согласно критерию (6)), что фактически означает их коалесценцию и, соответственно, уменьшение числа пузырьков в кластере. Модель настоящей работы (3)–(5) не предусматривает возможность коалесценции пузырьков, поэтому динамика пузырьков после их столкновения не рассматривается.

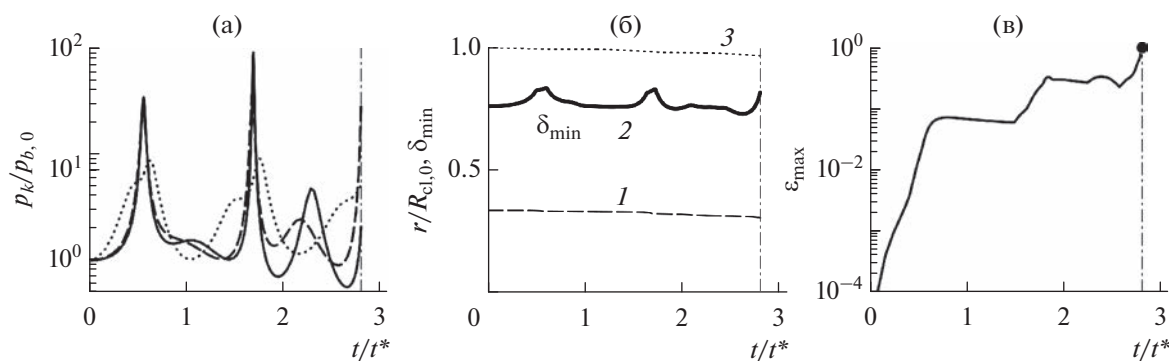
При дальнейшем повышении приращения начального давления жидкости  $\Delta$  второй сценарий сменяется третьим (рис. 4), который характеризуется интенсивными радиальными пульсациями пузырьков и быстрым нарастанием их несферичности. В результате этого один из пузырьков разрушается (согласно критерию (7)) раньше, чем наступает столкновение каких-либо пузырьков (перемещения пузырьков до момента разрушения остаются относительно небольшими). Разрушение пузырьков фактически означает их распад



**Рис. 2.** Временные зависимости (а) относительного давления в пузырьках (кривые для всех пузырьков графически неразличимы), (б) – относительного расстояния между центрами пузырьков и кластера и минимума относительного расстояния между пузырьками  $\delta_{\min}$  (б) – 2, (в) – максимальной амплитуды несферичности пузырьков  $\varepsilon_{\max}$  (7) при  $\Delta = 0.2p_L$ ; (б): 1 – пузырьки, соседние к центральному, 3 – периферийные пузырьки.



**Рис. 3.** Временные зависимости те же, что и на рис. 2, но для  $\Delta = 0.26p_L$ ; вертикальные линии и точка на (б) – момент столкновения пузырьков.



**Рис. 4.** Временные зависимости те же, что и на рис. 2, но для  $\Delta = 2p_L$ ; вертикальные линии и точка на (в) – момент разрушения одного из пузырьков.

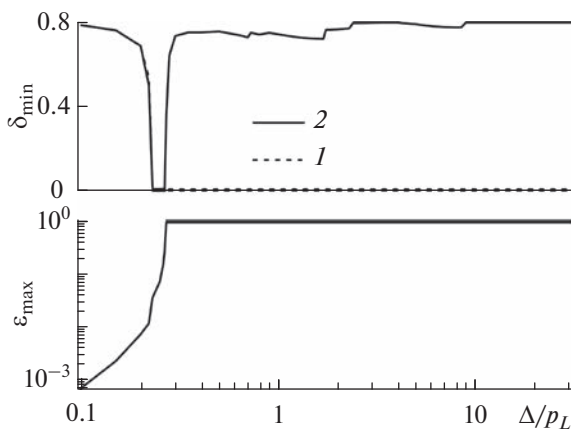
на более мелкие пузырьки и, соответственно, увеличение количества пузырьков в кластере. Модель настоящей работы (3)–(5) не предусматривает возможности разрушения пузырьков, поэтому рассмотрение динамики пузырьков после их разрушения не производится. С ростом  $\Delta$  интенсивность радиальных колебаний пузырьков в рамках данного режима увеличивается, момент разруше-

ния одного из пузырьков наступает все раньше, пространственные перемещения пузырьков к этому времени все более уменьшаются.

**Реализация характерных сценариев динамики пузырьков.** Зависимость трех указанных выше характерных сценариев динамики пузырьков до тех пор, пока какой-либо из пузырьков не разрушится или не столкнется с другим пузырьком, от ве-

личины начального приращения давления жидкости  $\Delta$  характеризует рис. 5. Видно, что первый режим, при котором не возникает ни разрушения пузырьков, ни их столкновения, реализуется при  $\Delta < 0.23p_L$ . При  $\Delta < 0.1p_L$  пузырьки практически остаются в своем первоначальном положении, поскольку в этой области  $\delta_{\min} \approx 0.8$ , что соответствует их расположению в начальный момент времени. Второй режим отклика пузырьков, при котором какие-либо пузырьки сталкиваются раньше, чем один из них разрушится, реализуется в довольно узком промежутке  $0.23p_L < \Delta < 0.27p_L$ . В этом интервале максимальная амплитуда несферичности пузырьков  $\epsilon_{\max}$  (7) с ростом  $\Delta$  увеличивается, но все еще остается малой. При  $\Delta > 0.27p_L$  реализуется третий режим, при котором один из пузырьков разрушается раньше, чем происходит столкновение каких-либо пузырьков. С ростом  $\Delta$  смещения пузырьков от их начального положения до момента разрушения одного из них имеют тенденцию к уменьшению, а при  $\Delta > 10p_L$  становятся несущественными.

Рис. 5 также свидетельствует, что если деформации пузырьков не учитывать, а продолжительность рассмотрения ограничивать столкновением каких-либо пузырьков, то величина минимального относительного расстояния между пузырьками  $\delta_{\min}$  (6) в первом режиме и значение  $\Delta$ , при котором происходит переход ко второму режиму, в точности совпадают с теми, что получаются при отсутствии такого ограничения на деформирование пузырьков. Это обусловлено тем, что деформации пузырьков в первом режиме вплоть до его завершения остаются весьма малыми.



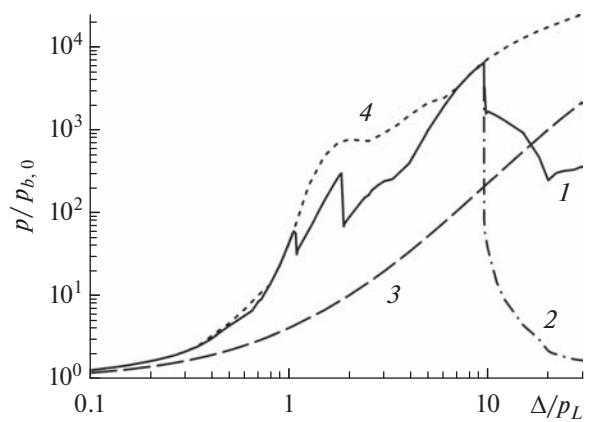
**Рис. 5.** Зависимости минимального относительного расстояния между пузырьками  $\delta_{\min}$  (6) и максимальной амплитуды несферичности пузырьков  $\epsilon_{\max}$  (7) от относительного приращения начального давления жидкости: 1 – результаты расчетов в предположении, что пузырьки в ходе отклика не деформируются (остаются чисто сферическими); 2 – деформируемые пузырьки.

**Максимальные давления в пузырьках.** Рис. 6 иллюстрирует влияние начального приращения давления жидкости  $\Delta$  на величину максимальных давлений, достигаемых в пузырьках кластера. Максимум давления во всех пузырьках кластера  $p_{\max}$  (кривая 1) определяется следующими выражениями:

$$p_{\max} = \max_k p_{k,\max}, \quad p_{k,\max} = \max_t p_k(t), \quad (8)$$

где  $p_{k,\max}$  – максимум давления в  $k$ -м пузырьке. Согласно кривой 1, величина  $p_{\max}$  с ростом  $\Delta$  сначала немонотонно возрастает до своего наибольшего значения  $p_{\max}^* \approx 6500p_{b,0}$ , достигаемого при  $\Delta = 9.5p_L$ , а затем резко падает. Немонотонность роста  $p_{\max}$ , выражающаяся в двух резких ее понижениях при  $\Delta \approx 1.1p_L$  и  $\Delta \approx 1.9p_L$ , и его резкое падение после достижения наибольшего значения при  $\Delta = 9.5p_L$  обусловлены сложным характером влияния взаимодействия пузырьков на формирование локальных максимумов у временных зависимостей давления в пузырьках  $p_k(t)$  (рис. 4а). Отметим, что при  $\Delta \leq 9.5p_L$  максимум давления в пузырьках достигается в центральном пузырьке кластера (т.е.  $p_{\max} = p_{c,\max}$ ), о чем свидетельствует совпадение соответствующих кривых 1 и 2.

На рис. 6 также видно влияние взаимодействия между пузырьками на величину достигаемого в пузырьках максимального давления  $p_{\max}$ . Если взаимодействие между пузырьками не учитывать, то все пузырьки ведут себя как одиночные. Реализующиеся в этом случае значения  $p_{\max}$  представлены кривой 3. До  $\Delta \approx 17p_L$  величина  $p_{\max}$ , достигаемая у взаимодействующих пузырьков до тех пор, пока один из них не разрушится или не



**Рис. 6.** Зависимости от относительного приращения начального давления жидкости относительных значений максимальных давлений, достигаемых во всех пузырьках кластера ( $p_{\max}$  – 1) и в его центральном пузырьке ( $p_{c,\max}$  – 2); 3 – максимумы давлений, достигаемых в одиночном пузырьке; 4 – в пузырьках кластера без учета их деформаций.



столкнется с другими пузырьками, оказывается больше, чем у невзаимодействующих пузырьков. Максимум превышения реализуется при  $\Delta = 9.5p_L$  и составляет около 30 раз.

Рис. 6 характеризует еще и влияние деформирования взаимодействующих пузырьков на величину  $p_{\max}$ . Если бы пузырьки были недеформируемыми (остающимися в ходе отклика чисто сферическими), то до момента столкновения соответствующие значения  $p_{\max}$  (кривая 4) с ростом  $\Delta$  монотонно возрастали бы. Достигаемая в этом случае величина  $p_{\max}$  при  $\Delta < p_L$  была бы близкой к достигаемой у деформируемых пузырьков. При  $\Delta > p_L$  величина  $p_{\max}$  у недеформируемых пузырьков становится заметно выше, чем у деформируемых. Исключение составляет промежуток  $7p_L < \Delta \leq 9.5p_L$ , где  $p_{\max}$  деформируемых и недеформируемых пузырьков оказывается практически одинаковым.

Рис. 7 иллюстрирует влияние начального приращения давления жидкости  $\Delta$  на распределения максимальных давлений в пузырьках  $p_{k,\max}$  (8) в зависимости от удаленности пузырьков от центра кластера в начальный момент времени. Видно, что при  $\Delta \leq 9.5p_L$  значения  $p_{k,\max}$  монотонно растут от периферии кластера к его центру (за исключением наиболее удаленных от центра пузырьков). Как отмечалось выше, при  $\Delta = 9.5p_L$  величина  $p_{\max}$  принимает свое наибольшее значение  $p_{\max}^* \approx 6500p_{b,0}$  в центральном пузырьке кластера (рис. 6). С повышением  $\Delta$  при  $\Delta > 9.5p_L$  сначала величина  $p_{k,\max}$  в центральном пузырьке резко падает. Затем в центральной части кластера образуется область с бо-

лее низкими, чем на ее краю, значениями  $p_{k,\max}$ , монотонно возрастающими от центра кластера к периферии. С ростом  $\Delta$  ширина этой области увеличивается, а значения  $p_{k,\max}$  в ее пределах понижаются. При  $\Delta \approx 30p_L$  внешняя граница данной области достигает внешней границы кластера, так что значения  $p_{k,\max}$  монотонно возрастают от центра к периферии в пределах всего кластера, что противоположно возрастанию  $p_{k,\max}$  при  $\Delta < 9.5p_L$ . Отметим, что важную роль в реализации описанных изменений играет тот факт, что возрастание  $\Delta$  приводит не только к повышению интенсивности динамики пузырьков, но и к сокращению продолжительности рассматриваемого отклика пузырьков вследствие того, что момент разрушения одного из них или столкновения с другим пузырьком наступает раньше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено численное исследование отклика воздушных пузырьков в сферическом кластере на повышение давления окружающей жидкости (воды) на примере кластера радиусом около 3 мм, состоящего из 123 изначально сферических пузырьков (с начальным радиусом 0.1 мм), с центрами в узлах кубической сетки, один из которых находится в центре кластера, а исходное давление жидкости  $p_L = 1$  бар. Расчет отклика проводился лишь до тех пор, пока какой-либо пузырек кластера не разрушится или не столкнется с другими пузырьками. В рамках используемой дискретной модели взаимодействия пузырьков выполнение этих условий контролировалось естественным образом по рассчитываемым перемещениям и деформациям пузырьков.

Установлено, что в зависимости от величины начального повышения давления жидкости  $\Delta$  можно выделить три характерных сценария отклика пузырьков кластера. При малых  $\Delta$  (при  $\Delta < 0.23p_L$ ) реализуется первый сценарий. Основным его отличием являются малые перемещения и деформации пузырьков, так что ни один из них не разрушается и не сталкивается с другими пузырьками вплоть до завершения отклика. Далее в узком промежутке (при  $0.23p_L < \Delta < 0.27p_L$ ) устанавливается второй сценарий. Он характеризуется большими перемещениями и столкновением пузырьков на фоне их относительно небольших деформаций. Затем (при  $\Delta > 0.27p_L$ ) реализуется третий сценарий. Для него характерны быстрое нарастание несферических деформаций пузырьков и их разрушение на фоне их относительно небольших перемещений.

Показано, что максимум давления в пузырьках в ходе рассматриваемого отклика достигается при  $\Delta = 9.5p_L$ . Его величина оказывается примерно в 6500 раз больше начального давления в пузырьках, а также примерно в 30 раз больше, чем ана-

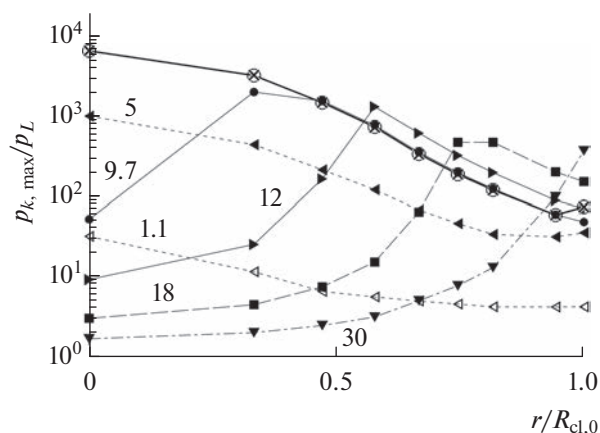


Рис. 7. Относительные значения максимальных давлений  $p_{k,\max}$  (8), достигаемых в пузырьках в зависимости от относительного начального расстояния от центра пузырьков до центра кластера  $r_0$  для ряда значений  $\Delta p_L$  (числа у кривых); крестики — максимальные давления  $p_{k,\max}$ , полученные в пузырьках кластера при  $\Delta = 9.5p_L$  в предположении, что пузырьки в ходе отклика не деформируются.



логичный максимум давления, достигаемый при отклике одиночного пузырька (т.е. при отклике пузырьков кластера без учета их взаимодействия).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-11-00100).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Escaler X., Egusquiza E., Farhat M., Avellan F., Cousirat M. Detection of Cavitation in Hydraulic Turbines // Mech. Syst. Signal Pr. 2006. V. 20 № 4. P. 983.
2. Van Terwisga T.J.C., van Wijngaarden H.C.J., Bosschers J., Kuiper G. Cavitation Research on Ship Propellers a Review of Achievements and Challenges // CAV 2006: 6th Int. Symp. on Cavitation. Wageningen. The Netherlands. 2006. Rep. 1543-P.
3. Hubballi B.V., Sondur V.B. Review on the Prediction of Cavitation Erosion Inception in Hydraulic Control Valves // Int. J. Emerging Technol. Adv. Eng. 2013. V. 3. № 1. P. 110.
4. Brennen C.E. Hydrogynamics of Pumps. N.Y.: Concepts NREC and Oxford Univ. Press, 1994. 293 p.
5. Kieser B., Phillion R., Smith S., McCartney T. The Application of Industrial Scale Ultrasonic Cleaning to Heat Exchangers // Proc. Int. Conf. on Heat Exchanger Fouling and Cleaning. 2011. Crete Island, Greece. P. 336.
6. Idris A.I.M., Omar R., Idris A. Ultrasonication Effects on Ultrafiltration Membrane Cleaning and Fouling Mitigation // Int. J. Adv. Chem. Eng. Biolog. Sci. (IJACEBS). 2016. V. 3, № 1. P. 151.
7. Song W.D., Hong M.H., Lukiyanchuk B., Chong T.C. Laser-induced Cavitation Bubbles for Cleaning of Solid Surfaces // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 6. P. 2952.
8. Skorb E.V., Möhwald H. Ultrasonic Approach for Surface Nanostructuring // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 29. P. 589.
9. Choi J., Kim T.-H., Kim H.-Y., Kim W. Ultrasonic Washing of Textiles // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 29. P. 563.
10. Pishchalnikov Y.A., Sapozhnikov O.A., Bailey M.R., Williams J.C., Cleveland R.O., Colonius T., Crum L.A., Evan A.P., McAteer J.A. Cavitation Bubble Cluster Activity in the Breakage of Kidney Stones by Lithotripter Shockwaves // J. Endourology. 2003. V. 17. № 7. P. 435.
11. Rudenko O.V. Nonlinear Acoustics in Medicine: A Review // Phys. Wave Phen. 2022. V. 30. P. 73.
12. Averina Yu.M., Moiseeva N.A., Shuvalov D.A., Nyrkov N.P., Kurbatov A.Yu. Cavitation Water Treatment. Properties of Water and Efficiency of Treatment // Adv. Chem. Chem. Technol. 2018. V. 32. № 14. P. 17.
13. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
14. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 2. М.: Наука, 1987. 360 с.
15. Кедринский В.К. Гидродинамика взрыва: эксперимент и модели. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 434 с.
16. Аганин А.А., Халитова Т.Ф. Деформация ударной волны при сильном сжатии несферических пузырьков // ТВТ. 2015. Т. 53. № 6. С. 923.
17. Нигматулин Р.И., Аганин А.А., Ильгамов М.А., Топорков Д.Ю. Экстремальная фокусировка энергии при ударном сжатии парового пузырька в углеводородных жидкостях // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 253.
18. Chahine G.L. Pressure Generated by a Bubble Cloud Collapse // Chem. Eng. Commun. 1984. V. 28. № 4–6. P. 355.
19. Brennen C.E. Bubbly Cloud Dynamics and Cavitation // Invited Lecture at the Acoustical Society of America Meeting. June 2007. Salt Lake City, Utah, 2007.
20. Matsumoto Y. Bubble and Bubble Cloud Dynamics // AIP Conf. Proc. 2000. V. 524. P. 65.
21. Nigmatulin R.I., Akhatov I.S., Topolnikov A.S., Bolotnova R.K., Vakhitova N.K., Lahey R.T., Taleyarkhan R.P. Theory of Supercompression of Vapor Bubbles and Nanoscale Thermonuclear Fusion // Phys. Fluids. 2005. V. 17. № 10. P. 107106.
22. Нигматулин Р.И., Лэхи Р.Т. (мл.), Талейархан Р.П., Вест К.Д., Блок Р.С. О термоядерных процессах в кавитирующих пузырьках // УФН. 2014. Т. 184. № 9. С. 947.
23. Brennen C., Reisman G., Wang Y.-C. Shock Waves in Cloud Cavitation // 21st Symposium on Naval Hydrodynamics. Washington, DC: National Acad. Press, 1997. P. 756.
24. Reisman G.E., Wang Y.-C., Brennen C.E. Observations of Shock Waves in Cloud Cavitation // J. Fluid Mech. 1998. V. 355. P. 255.
25. Shimada M., Matsumoto Y., Kobayashi T. Dynamics of the Cloud Cavitation and Cavitation Erosion // Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B-hen. 1999. V. 65. № 634. P. 1934.
26. Wang Y.-C. Effects of Nuclei Size Distribution on the Dynamics of a Spherical Cloud of Cavitation Bubbles // J. Fluids Eng. 1999. V. 121. № 4. P. 881.
27. Губайдуллин А.А., Губкин А.С. Особенности динамического поведения пузырьков в кластере, вызванные их гидродинамическим взаимодействием // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22. № 4. С. 471.
28. Aganin I.A., Davletshin A.I. Dynamics of Interacting Bubbles Located in the Center and Vertices of Regular Polyhedra // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1588. P. 012001.
29. Aganin I.A., Davletshin A.I. Dynamics of Gas Bubbles Inside a Ball-like Area at the Nodes of a Uniform Cubic Mesh Under Sudden Liquid Pressure Rise // Lobachevskii J. Math. 2020. V. 41. № 7. P. 1148.
30. Насибуллаева Э.Ш., Ахатов И.Ш. Исследование диффузионной устойчивости пузырьков в кластере // ПМТФ. 2007. Т. 48. № 4. С. 40.
31. Nasibullaeva E.S., Akhatov I.S. Bubble Cluster Dynamics in an Acoustic Field // JASA. 2013. V. 133. № 6. P. 3727.
32. Tiwari A., Pantano C., Freund J.B. Growth-and-collapse Dynamics of Small Bubble Clusters near a Wall // J. Fluid Mech. 2015. V. 775. P. 1.
33. Aganin A.A., Davletshin A.I. Equations of Interaction of Weakly Non-spherical Gas Bubbles in Liquid // Lobachevskii J. Math. 2018. V. 39. № 8. P. 1047.
34. Aganin I.A., Davletshin A.I. Dynamics of Spherical Gas Bubbles in a Cluster Under an Increase in the Surrounding Liquid Pressure // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1923 P. 012010.

УДК 533.6

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛНЫ МАХА И ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ НА ПЛОСКОЙ ПЛАСТИНЕ

© 2023 г. И. В. Егоров<sup>1, 2</sup>, Н. К. Нгуен<sup>1</sup>, Н. В. Пальчеховская<sup>1, 2</sup>, \*

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Центральный аэрогидродинамический институт, г. Жуковский, Россия

\*E-mail: [palchekovskaia.nv@mipt.ru](mailto:palchekovskaia.nv@mipt.ru)

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

С использованием прямого численного моделирования рассмотрена задача взаимодействия волны Маха с пограничным слоем на плоской пластине, обтекаемой сверхзвуковым потоком совершенно-го газа при числе Маха  $M = 2.5$ . Исследовано влияние интенсивности падающей волны Маха на ламинарно-турбулентный переход. Показано, что падение волны Маха с амплитудой 5%, моделирующей относительную толщину неровности на боковой стенке аэродинамической трубы, на пограничный слой приводит к образованию турбулентного клина в пограничном слое на плоской пластине.

DOI: 10.31857/S0040364423050034

### ВВЕДЕНИЕ

Ламинарно-турбулентный переход (ЛТП) способствует существенному увеличению аэродинамического нагрева и сопротивления летательных аппаратов при больших скоростях полета, а также сильно влияет на эффективность работы его двигательной установки и управляющих поверхностей. Для предсказания и управления ЛТП необходимо выявить и исследовать основные физические механизмы данного процесса [1, 2]. В случае низкого уровня возмущений в набегающем потоке, характерном для условий полета в атмосфере, ЛТП включает в себя три основные стадии: восприимчивость к внешним возмущениям, рост неустойчивых мод (таких как первая и вторая моды Мэка, поперечная неустойчивость, вихри Гертлера) и нелинейный распад этих мод, приводящий к полному турбулентному пограничному слою.

Исследование возникновения турбулентности в сжимаемых пограничных слоях необходимо для развития перспективной высокоскоростной авиационной техники. Для предсказания и анализа тепловых потоков на поверхности сверхзвуковых летательных аппаратов требуется определять положение ЛТП в пограничном слое, приводящего к значительному увеличению аэродинамического сопротивления и нагрева. В работе [3] показано, что сценарий ламинарно-турбулентного перехода в пограничных слоях существенно зависит от уровня возмущений в набегающем потоке. Кроме этого, в сверхзвуковых аэродинамических трубах имеются акустические пульсации в рабочей части [4–6], обусловленные турбулентностью пограничного слоя на стенках сопла и рабочей части, а также нали-

чием различных неровностей на их поверхности. Зачастую ламинарно-турбулентный переход на гладких моделях сопровождается появлением так называемых турбулентных клиньев [7], приводящих к более раннему ЛТП. Оценки показывают, что увеличение протяженности участка турбулентного обтекания с 20 до 80% длины высокоскоростного летательного аппарата может уменьшить полезную нагрузку в два раза за счет увеличения системы теплозащиты. Причина возникновения турбулентных клиньев может быть различной. В данной работе рассмотрен один из возможных механизмов их образования в сверхзвуковом пограничном слое на плоской пластине, обусловленный слабой волной Маха, генерируемой неровностью на боковой стенке аэродинамической трубы [8].

Целостный расчет ЛТП, включая все стадии, возможен только на основе прямого численного моделирования [9–11], при котором полные нестационарные трехмерные уравнения Навье–Стокса решаются без каких-либо ограничений на среднее невозмущенное ламинарное течение и амплитуды возмущений. В отличие от физического эксперимента, прямое численное моделирование позволяет получить полную информацию о поле возмущений в трехмерном пространстве, что дает возможность детально исследовать различные механизмы ЛТП. Современные расчетные методы с эффективным распараллеливанием и быстрое развитие многопроцессорных супер-ЭВМ позволяют проводить вычислительные эксперименты для пограничных слоев на простых конфигурациях, таких как плоская пластина и конус под нулевым углом атаки. Дальнейший прогресс в развитии су-

пер-ЭВМ позволит исследовать обтекание более сложных и реальных конфигураций гиперзвуковых летательных аппаратов.

В настоящей работе на основе результатов прямого численного моделирования [12] исследуется влияние следа, индуцированного N-волной, на ламинарно-турбулентный переход, вызванный нарастающим и нелинейным распадом первой моды на острой пластине. Первая мода искусственно возбуждается в пограничном слое с помощью периодического вдува-отсоса газа через узкий участок обтекаемой поверхности. Основные параметры набегающего потока и пластины соответствуют эксперименту [13].

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Основными источниками возмущений в сверхзвуковых аэродинамических трубах являются турбулентный пограничный слой и неровности на стенках сопла и рабочей части [14]. Неровности приводят к образованию слабых ударных волн (волн Маха), проникающих в ядро потока. Эти волны, взаимодействуя с передними кромками модели, возбуждают возмущения в пограничном слое, которые могут существенно влиять на локальные тепловые потоки, коэффициент вязкого трения и положение ЛТП. В работах [13, 15, 16] исследован данный тип возмущений в аэродинамической трубе Т-325 Института теоретической и прикладной механики СО РАН при числе Маха 2.5. Источником возмущения являлась двумерная неровность (тонкая лента), расположенная на боковой поверхности рабочей части аэродинамической трубы. Как правило, высота неровностей была много меньше толщины турбулентного пограничного слоя на стенке трубы. Тем не менее волны Маха пронизывали пограничный слой и распространялись в ядро потока, формируя N-волну, интенсивность которой в несколько раз превосходила уровень естественных (фоновых) возмущений. В результате взаимодействия N-волны с передней кромкой модели тонкого треугольного крыла [15, 16] или пластины [13] в ламинарном пограничном слое возникали интенсивные возмущения массового расхода в низкочастотной части спектра. Их среднеквадратичный уровень составлял 2.5% на пластине с острой передней кромкой и увеличивался до 10% на пластине с притупленной кромкой.

Постановка задачи настоящей работы соответствовала эксперименту в сверхзвуковой малотурбулентной аэродинамической трубе Т-325 ИТПМ [13]. Схематично на рис. 1 показана общая конфигурация течения газа в рабочей части данной установки. Для генерации волны Маха на боковой стенке наклеивалась изолента (неровность) толщиной 0.2 мм, шириной 20 мм и длиной около 150 мм. График под схемой иллюстрирует характер поведения давления от N-волны вдоль тонкой синей ли-

нии. Возмущение в пограничном слое, вызванное взаимодействием волны Маха с передней кромкой пластины, распространяется по потоку и по потоку в пограничном слое. Синяя прямая соответствует N-волне. Тонкие вертикальные прямые обозначают начало и конец плоской пластины, расположенной в рабочей части экспериментальной установки.

Численное решение задачи осуществлялось в два этапа. На первом этапе рассчитывалось стационарное поле течения при взаимодействии с волной Маха, генерируемой неровностью на боковой стенке аэродинамической трубы, и сверхзвукового пограничного слоя на плоской пластине [13]. Полная расчетная сетка на данном этапе состояла из 61 млн узлов. Стационарное решение полных уравнений Навье–Стокса для модели совершенного газа получалось методом установления по времени с высокой степенью точности. На втором этапе расчетов полученное стационарное решение использовалось в качестве начальных условия для решения краевой задачи с нестационарными возмущениями в виде вдува-отсоса, возбуждающими наиболее неустойчивую моду. Применение такого подхода позволяет получить полную картину развития малых возмущений, включая все основные стадии ламинарно-турбулентного перехода (линейную и нелинейную).

Основные определяющие параметры задачи соответствовали эксперименту [13]: число Маха набегающего потока  $M = 2.5$ , число Рейнольдса  $Re = 5 \times 10^6$  (вычисленное по длине пластины  $L = 1$  м), температура торможения потока – 293 К. В эксперименте для генерации волны Маха на боковой стенке наклеивалась изолента толщиной 0.2 мм, шириной 20 мм и длиной около 150 мм на расстоянии  $x^* = -231$  мм против потока от передней кромки пластины (координата  $x^* = 0$  соответствовала передней кромке плоской пластины). Для математического моделирования неровности использована эквивалентная модель [18], основанная

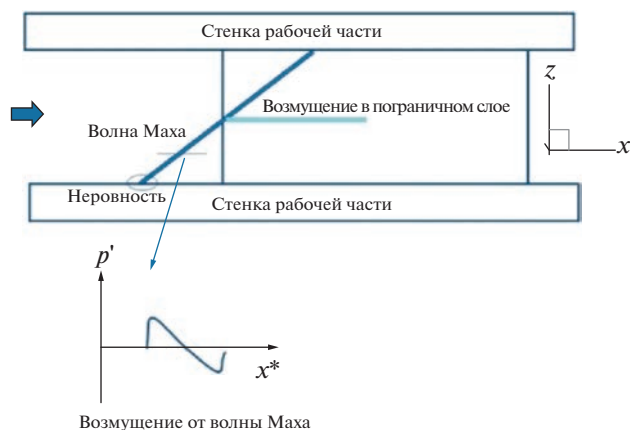


Рис. 1. Схема взаимодействия N-волны, возбуждаемой двумерной неровностью на боковой стенке аэродинамической трубы (вид сверху).

на формуле Аккерета. При численном решении задачи рассмотрены два случая, моделирующие не-ровность толщиной 0.2 мм (амплитуда  $\epsilon = 1\%$ ) и 1 мм ( $\epsilon = 5\%$ ).

Для сокращения вычислительных затрат расчеты на втором этапе выполнялись в пристенной подобласти. На рис. 2 показана расчетная сетка в этой подобласти.

Пристенная область на втором этапе расчетов содержала 33 млн узлов для случая волн Маха с амплитудой  $\epsilon = 1\%$ , 45 миллионов узлов для  $\epsilon = 5\%$ . На данном этапе расчета на поверхности пластины задавались нестационарные возмущения в виде вдува–отсоса в окрестности передней кромки пластины с параметрами, соответствующими наиболее неустойчивой волне Толлмина–Шлихтинга.

Их значения выбраны на основе линейной теории устойчивости [19]. В безразмерном виде значения этих параметров  $\omega_0 = 164.66$ ,  $\beta_0 = 561.93$ ,  $\alpha_{TS} = 305.46$ , а генератор возмущений расположен на отрезке пластины  $[x_1, x_2]$

$$x_1 = x_0 - \lambda_{TS}/2, \quad x_2 = x_0 + \lambda_{TS}/2, \\ \lambda_{TS} = 2\pi/\alpha_{TS,r}.$$

Координата центральной линии генератора  $x_0 = 0.03693$  находилась в точке потери устойчивости. Нормальная составляющая вектора скорости на поверхности пластины при  $x \in [x_1, x_2]$  задавалась в виде

$$v(x, y = 0, t) = A(t)v_p(x_p) \cos(\beta_0 z) \cos(-\omega_0 t),$$

где

$$v_p = \begin{cases} 1.5^4(1+x_p)^3(3(1+x_p)^2 - 7(1+x_p) + 4), & -1 \leq x_p \leq 0; \\ -1.5^4(1-x_p)^3(3(1-x_p)^2 - 7(1-x_p) + 4), & 0 \leq x_p \leq 1; \end{cases} \\ x_p = \frac{2x - (x_2 + x_1)}{x_2 - x_1}, \quad A(t) = \epsilon_0 \begin{cases} 0, & t < 0; \\ 0.1^{((T_0-t)/(0.9T_0))^2}, & 0 \leq t \leq T_0; \\ 1, & t > T_0, \end{cases}$$

$T_0 = 2\pi/\omega_0$ ,  $A(t)$  – амплитуда. В настоящей работе  $\epsilon_0 = 10^{-3}$ .

В окрестности выходного сечения (по  $x$ ) расчетной области, а также в окрестностях боковых сече-

ний (по  $z$ ) использованы достаточно крупные ячейки (рис. 2). Это сделано для того, чтобы возмущения зависимых переменных задачи, обусловленные неустойчивостью и турбулентностью, были полностью погашены.

Моделирование проводилось с помощью численного решения нестационарных уравнений Навье–Стокса в трехмерной постановке для модели совершенного газа. При обезразмеривании уравнений Навье–Стокса декартовы координаты отнесены к характерному линейному размеру  $L = 1$  м, время – к характерному времени  $L/V_\infty$ , компоненты вектора скорости – к модулю вектора скорости набегающего потока  $V_\infty$ , давление – к удвоенному скоростному напору набегающего потока, остальные газодинамические переменные – к их значениям в набегающем потоке.

На первом этапе численного решения задачи использована монотонная разностная схема [12], на втором – гибридная разностная схема [20] с параметром  $\Phi_0 = 0.4$ . При аппроксимации конвективной составляющей векторов потоков в полудельных узлах использована схема WENO (Weighted Essentially Non-Oscillatory scheme [21]) третьего порядка точности. При аппроксимации диффузионной составляющей векторов потоков на грани элементной ячейки применялась разностная схема типа центральных разностей второго порядка точности. В результате аппроксимации дифференциальных уравнений Навье–Стокса с помощью неявного по времени метода получалась система нелинейных

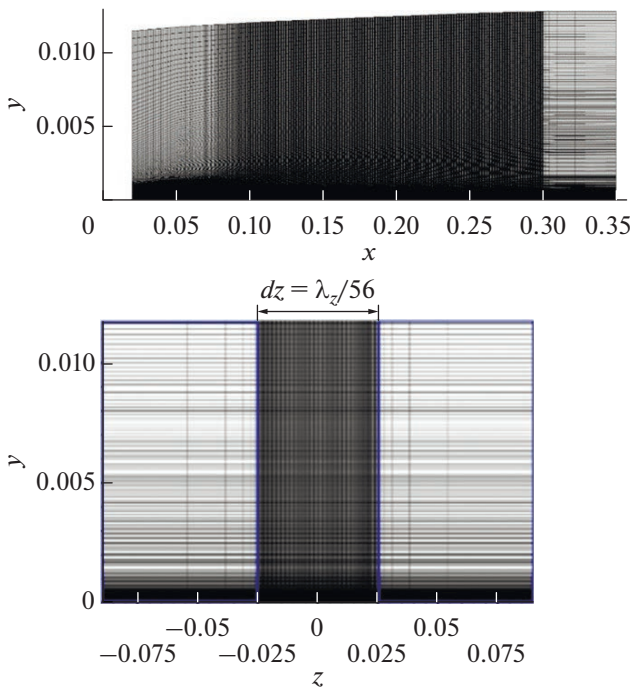


Рис. 2. Расчетная сетка в двух сечениях (в продольном и поперечном направлениях) на втором этапе расчетов.



алгебраических уравнений. Для решения этих уравнений использовался модифицированный метод Ньютона–Рафсона. Более подробно численный метод решения полных уравнений Навье–Стокса на многопроцессорной супер-ЭВМ кластерного типа представлен в [12], а детальная верификация разработанных методов и программ – в [22].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

След от взаимодействия волны Маха с передней кромкой пластины [18] распространяется вниз по потоку, образуя пару вихрей внутри пограничного слоя. Возмущение продольной компоненты вектора скорости (разность между стационарными решениями с волной и без волны Маха) в сечениях  $x^* = 0.06$  и  $0.15$  м для  $\epsilon = 1\%$  и  $\epsilon = 5\%$  показано на рис. 3. Эти данные иллюстрируют поведение продольной компоненты вектора скорости в пограничном слое при наличии волны Маха различной интенсивности. Взаимодействие переднего фронта волны Маха с передней кромкой пластины приводит к образованию вихря, находящегося при  $z^* \approx 0.0122$  м, а заднего фронта – при  $z^* \approx -0.0022$  м. Для случая волны Маха с амплитудой  $\epsilon = 5\%$  геометрические размеры и интенсивность следа значительно больше (рис. 3), чем при  $\epsilon = 1\%$ .

Параметры контролируемых нестационарных возмущений (волн Толлмина–Шлихтинга) выбраны таким образом [19], чтобы ламинарно-турбулентный переход находился примерно в средней части пластины. При низком уровне внешних возмущений ЛТП в пограничном слое на аэродинамически гладкой поверхности развивается по так называемому модальному сценарию: внешние возмущения возбуждают моды пограничного слоя с малыми начальными амплитудами (стадия восприимчивости); неустойчивые моды экспоненциально растут по потоку в соответствии с линейной теорией устойчивости (линейная стадия развития неустойчивости); когда амплитуда возмущения достигает порогового уровня, начинается его нелинейный распад, который связывается с началом ЛТП (сечение  $x_i$ ). В окрестности сечения  $x_i$ , как правило, рождаются турбулентные пятна. Развиваясь по потоку, пятна растут и сливаются друг с другом. Этот процесс заканчивается в сечении  $x = x_T$ , с этого момента течение всюду является турбулентным. В инженерной практике участок  $x_i \leq x \leq x_T$  называется областью ЛТП.

Временные пульсации продольной компоненты вектора скорости (разность между стационарным решением без волны Толлмина–Шлихтинга и мгновенным нестационарным решением с волной Толлмина–Шлихтинга) показаны на рис. 4 в сечениях  $x^* = 0.06, 0.15$  м для  $\epsilon = 0, 1, 5\%$ . При  $x^* = 0.06$  м возмущения в пограничном слое соответствуют линейному росту. При  $x^* = 0.15$  м ха-

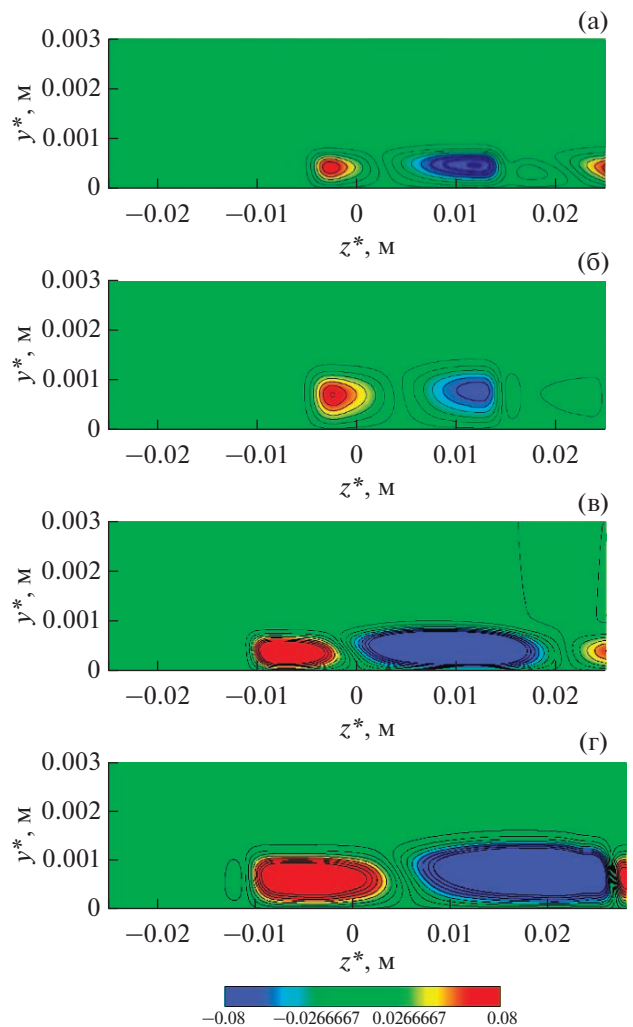
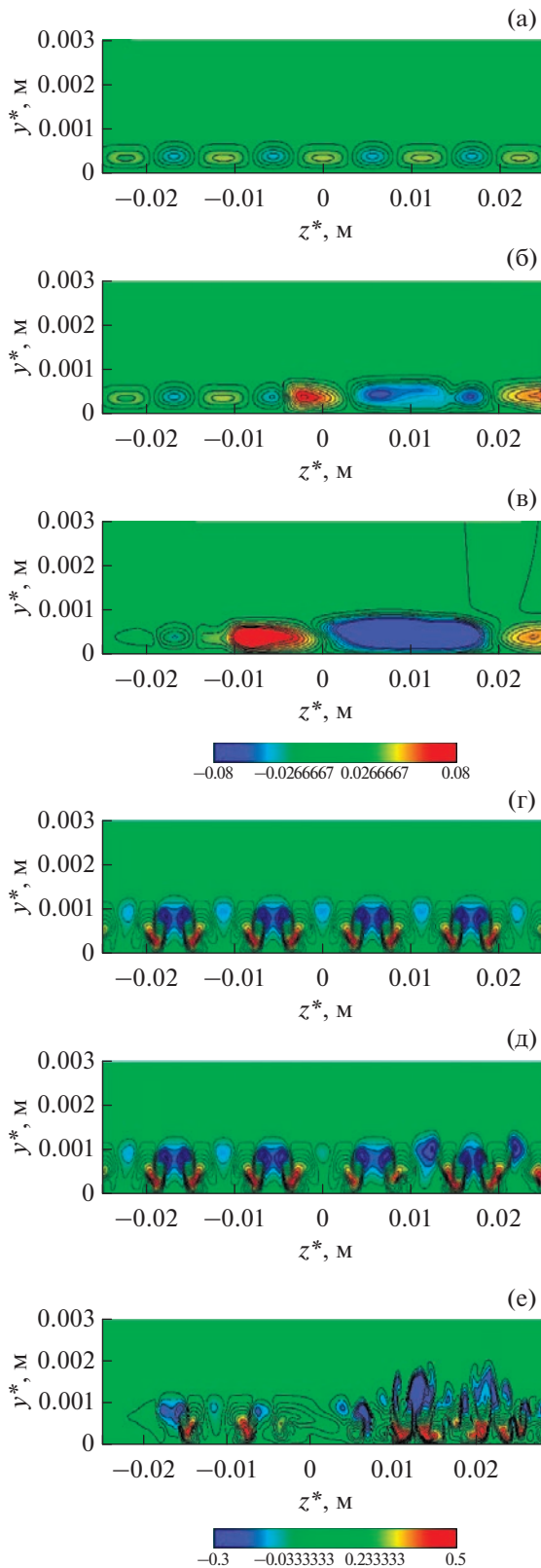


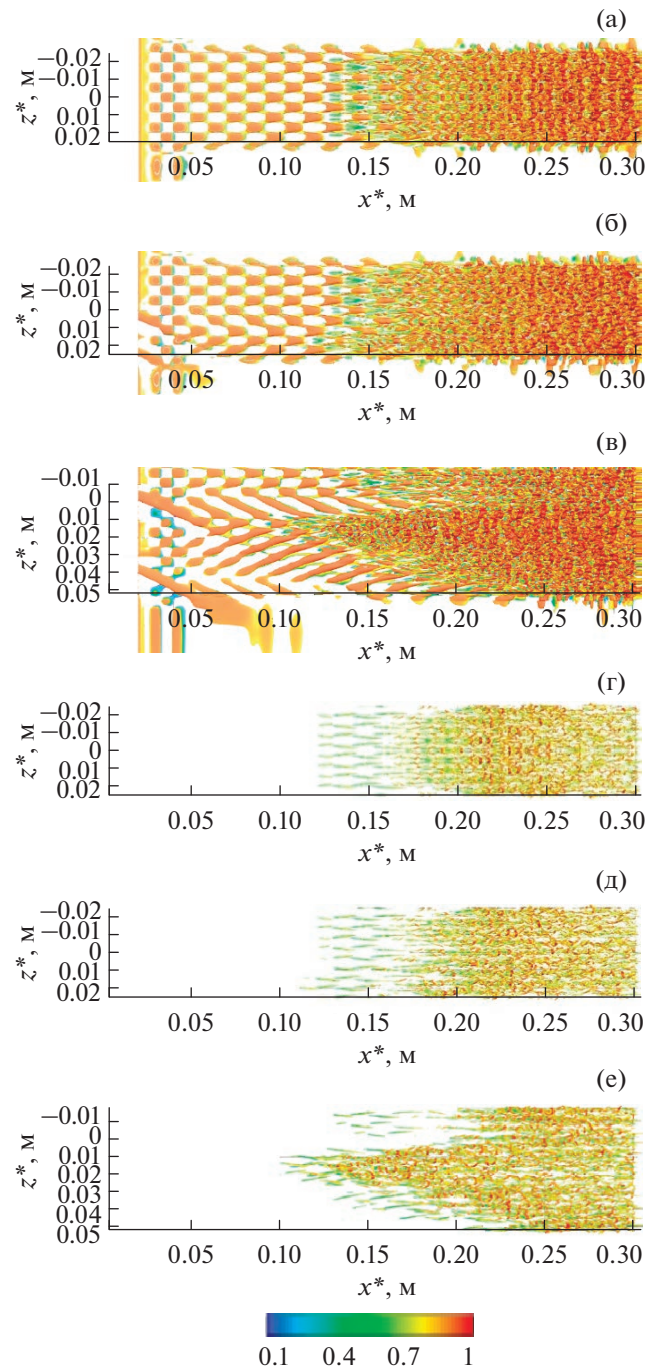
Рис. 3. Поля возмущения продольной компоненты вектора скорости для стационарного решения с волной и без волны Маха в сечениях: (а), (б) –  $x^* = 0.06$  м,  $\epsilon = 1\%$ ; (в), (г) –  $0.15$  м,  $5\%$ .

рактер возмущений становится существенно нелинейным.

Для иллюстрации течения в пограничном слое на рис. 5 показаны вихревые структуры в пограничном слое [23] для случая отсутствия волны Маха (рис. 5а), при наличии волны Маха с амплитудой  $\epsilon = 1\%$  (рис. 5б) и волны Маха с  $\epsilon = 5\%$  (рис. 5в). Согласно этим данным, наличие волны Маха с амплитудой  $\epsilon = 5\%$  приводит к образованию хорошо различимого турбулентного клина. Анализ расчетных данных для волны Маха с  $\epsilon = 1\%$  показал, что в этом случае существенного отличия в характере поведения ламинарно-турбулентного перехода от ситуации с  $\epsilon = 0$  не наблюдается. В окрестности взаимодействия переднего фронта волны Маха с кромкой пластины ( $z^* \approx 0.0122$  м) находится вершина турбулентного клина, тогда как в окрестности взаимодействия заднего фронта волны Маха с кромкой пластины ( $z^* \approx -0.0022$  м) пульсации, наоборот, слегка затухают.



**Рис. 4.** Временные пульсации продольной компоненты вектора скорости с контролируемыми возмущениями в сечениях: (а)–(в) –  $x^* = 0.06$  м, (г)–(е) – 0.15; (а), (г) –  $\varepsilon = 0\%$ ; (б), (д) – 1; (в), (е) – 5.



**Рис. 5.** Изоповерхности  $Q$ -критерия, раскрашенные значением продольной компоненты вектора скорости: (а)–(в) –  $Q = 100$ , (г)–(е) – 1000; (а), (г) –  $\varepsilon = 0\%$ ; (б), (д) – 1; (в), (е) – 5; вид сверху.

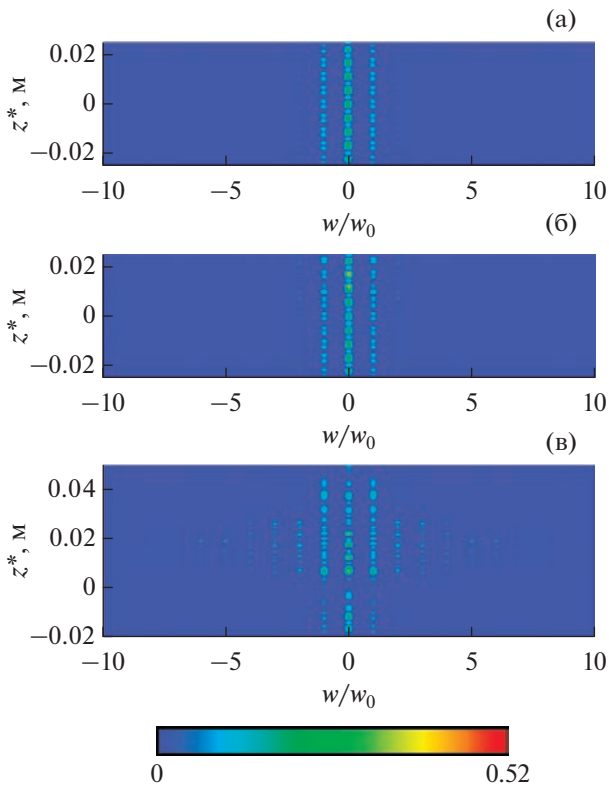
Амплитудно-частотные характеристики (спектры пульсаций) продольной компоненты вектора скорости в сечении  $x^* = 0.152$  м,  $y^* = 0.001$  м для  $\varepsilon = 0, 1, 5\%$  показаны на рис. 6.

Согласно этим данным, для случая волны Маха с амплитудой  $\varepsilon = 5\%$  (рис. 6в) спектры расширяются в окрестности переднего фронта волны Маха и сужаются в окрестности ее заднего фронта.

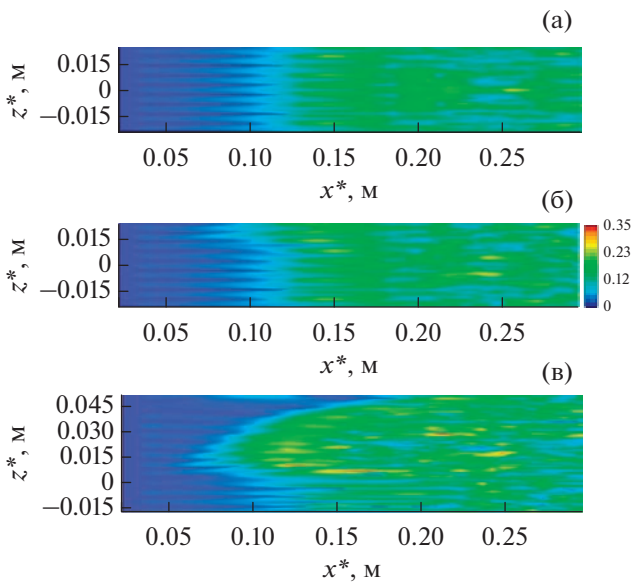
На рис. 7 показано максимальное по нормали к стенке значение амплитуды фундаментальной моды пульсаций продольной компоненты вектора скорости для различных значений  $\epsilon$ . Согласно этим

данным, пульсации продольной компоненты вектора скорости существенно увеличиваются в окрестности переднего фронта волны.

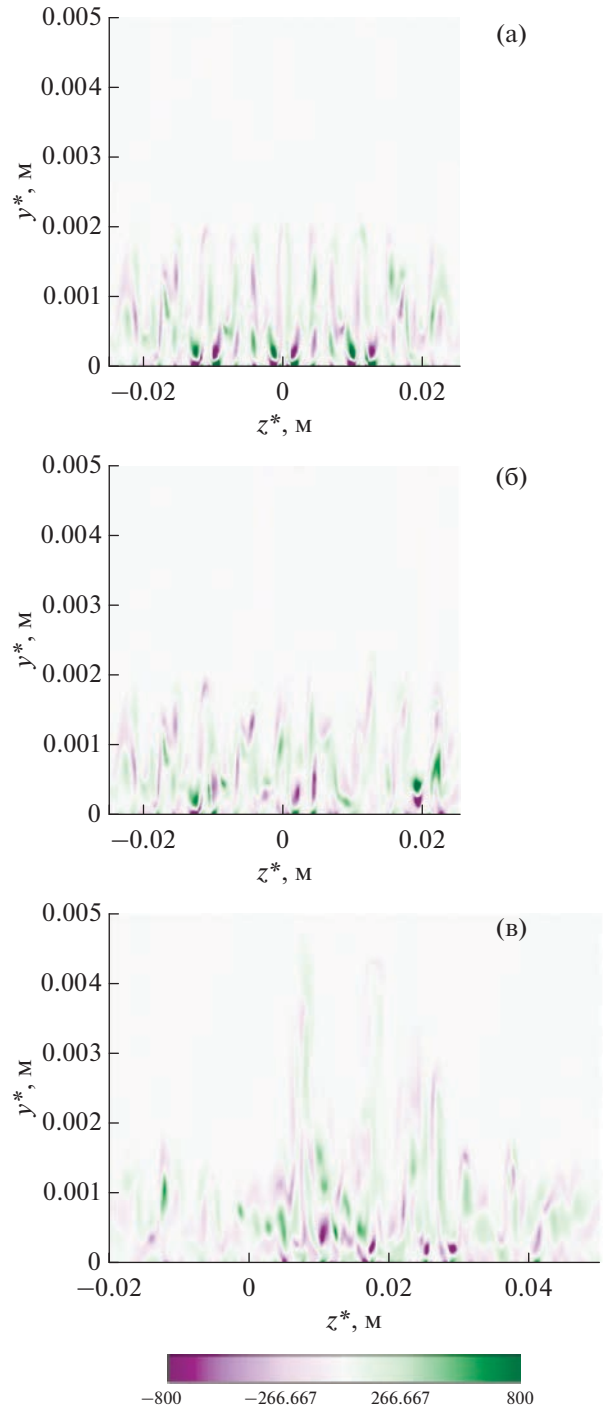
Мгновенный продольный вектор завихренности в сечении  $x^* = 0.2$  м для различных значений  $\epsilon$  показан на рис. 8. В этом сечении имеет место нелинейный режим ЛТП. В окрестности переднего фронта волны Маха вихревая структу-



**Рис. 6.** Амплитудно-частотные характеристики (спектры пульсаций) продольной компоненты вектора скорости в сечении  $x^* = 0.152$  м,  $y^* = 0.001$  м: (а) –  $\epsilon = 0\%$ , (б) – 1, (в) – 5.



**Рис. 7.** Максимальные по нормали к стенке значения амплитуды фундаментальной моды пульсации продольной компоненты вектора скорости: (а) –  $\epsilon = 0\%$ , (б) – 1, (в) – 5.



**Рис. 8.** Мгновенные значения продольной компоненты вектора завихренности: (а) –  $\epsilon = 0\%$ , (б) – 1, (в) – 5.



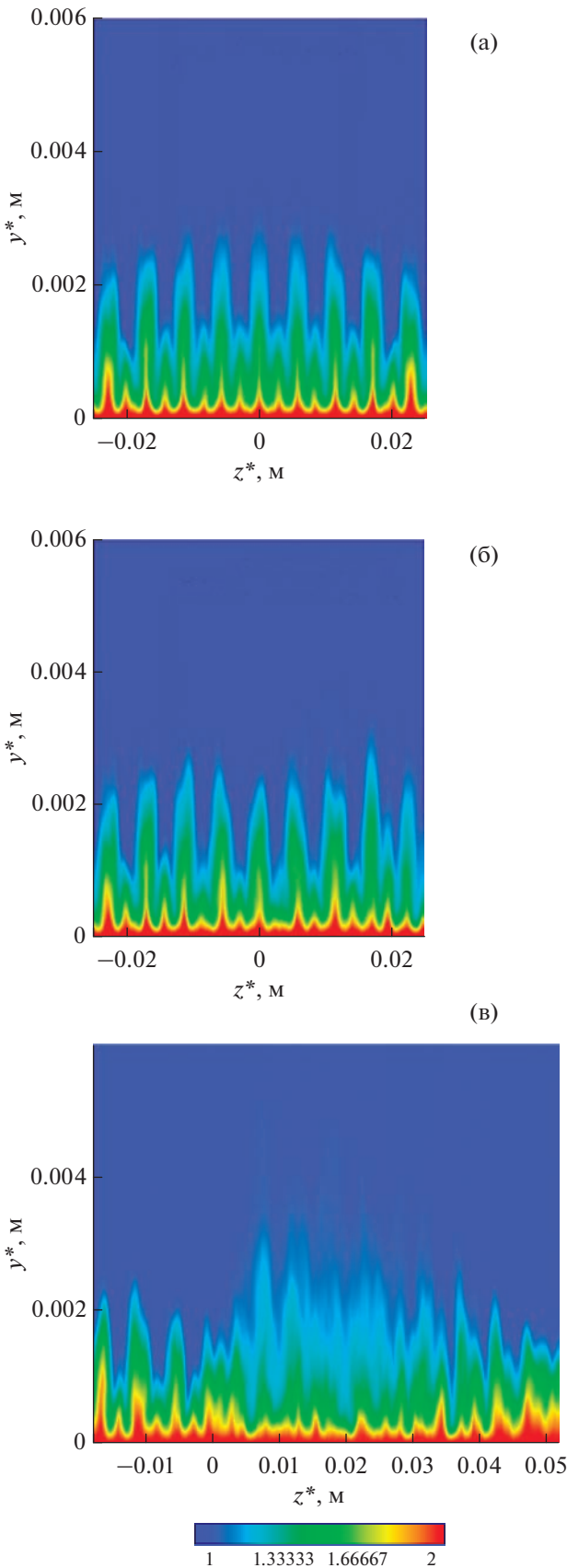


Рис. 9. Осредненная по времени температура в сечении  $x^* = 0.224$  м: (а) –  $\varepsilon = 0\%$ , (б) – 1, (в) – 5.

ра усложняется, вертикальный масштаб вихревых структур увеличивается примерно в два раза. Данные рис. 8 иллюстрируют также то, что интенсивность продольного вектора завихренности в окрестности переднего фронта волны Маха существенно больше, чем в окрестности ее заднего фронта.

В качестве примера поведения зависимых переменных задачи на рис. 9 показана осредненная по времени безразмерная температура в сечении  $x^* = 0.224$  м, соответствующем неравновесному турбулентному состоянию пограничного слоя. Осреднение по времени выполнено по примерно пяти периодам  $T_0$  работы генератора вынужденных возбуждений волн Толлмина–Шлихтинга. Согласно данным рис. 9, 10, в неравновесном турбулентном пограничном слое имеет место полосчатая вихревая структура течения. При наличии в поле течения волны Маха с амплитудой  $\varepsilon = 5\%$  в окрестности переднего фронта полосчатая структура размывается (рис. 9в).

Анализ осредненного по времени значения коэффициента трения, представленного на рис. 10, свидетельствует о том, что волна Маха с амплитудой  $\varepsilon = 1\%$  слабо влияет на линию фронта ЛТП (рис. 10б). В случае волны Маха с амплитудой  $\varepsilon = 5\%$  (рис. 10в) фронт ЛТП сильно искривляется, образуется хорошо заметный турбулентный клин. В поперечном направлении вершина турбулентного клина находится вблизи переднего фронта волны Маха. Задний фронт волны Маха не оказывает существенного влияния на положение ламинарно-турбулентного перехода.

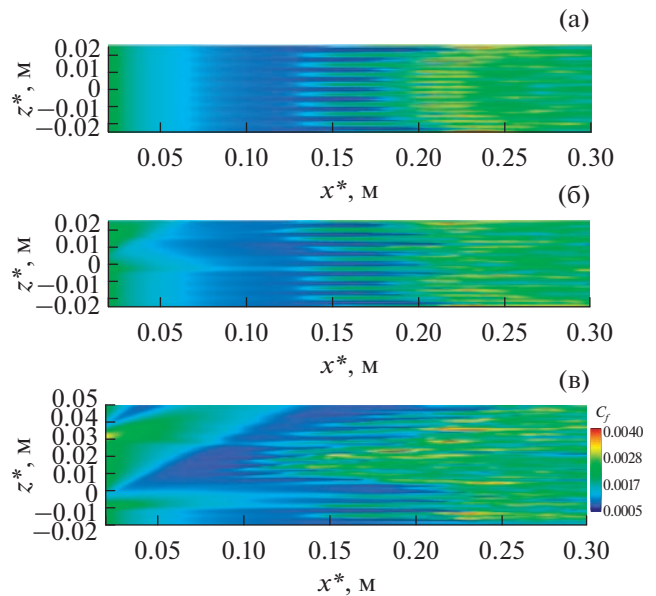


Рис. 10. Осредненные по времени значения коэффициента трения: (а) –  $\varepsilon = 0\%$ , (б) – 1, (в) – 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено прямое численное моделирование взаимодействия волны Маха с пограничным слоем на плоской пластине, обтекаемой сверхзвуковым потоком совершенного газа при  $M = 2.5$ .

Анализ результатов численного моделирования показал, что на нелинейной стадии ламинарно-турбулентного перехода для сверхзвукового пограничного слоя хорошо просматривается полочатая вихревая структура течения.

При взаимодействии волны Маха относительно малой амплитуды (менее 1%) со сверхзвуковым пограничным слоем имеет место ее слабое влияние на положение ламинарно-турбулентного перехода. В случае амплитуды волны Маха 5% она заметно влияет на линию ламинарно-турбулентного перехода. В этом случае образуется хорошо заметный турбулентный клин, вершина которого совпадает с вихревым следом от переднего фронта волны Маха. Турбулентный клин порождает более ранний ламинарно-турбулентный переход, что приводит к существенному увеличению локального и интегрального аэродинамического нагрева обтекаемой поверхности тела.

Работа выполнена в МФТИ при финансовой поддержке РФФ (код проекта 21-19-00307).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быков Л.В., Молчанов А.М., Янышев Д.С., Платонов И.М. Современные подходы к расчету характеристик течения при ламинарно-турбулентном переходе в пограничном слое // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 104.
2. Горский В.В. Однослойная алгебраическая модель кажущейся турбулентной вязкости и модифицированный метод эффективной длины // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 708.
3. Гапонов С.А., Маслов А.А. Развитие возмущений в сжимаемых потоках. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
4. Laufer J. Aerodynamic Noise in Supersonic Wind Tunnels // Aerospace Sci. 1961. V. 28. № 9. P. 685.
5. Kendall J.M. Wind Tunnel Experiments Relating to Supersonic and Hypersonic Boundary-layer Transition // AIAA J. 1975. V. 13. № 3. P. 290.
6. Приданов В.Г., Харитонов А.М., Черных В.В. Совместное влияние чисел Маха и Рейнольдса на переход в пограничном слое // Изв. АН СССР. МЖГ. 1974. № 1. С. 160.
7. Боровой В.Я., Егоров И.В., Мошаров В.Е., Скуратов А.С., Радченко В.Н. Экстремальный нагрев тел в гиперзвуковом потоке. М.: Наука, 2018. 390 с.
8. Егоров И.В., Зыонг Н.Х., Нгуен Н.К., Пальчиковская Н.В. Численное моделирование влияния волны Маха на ламинарно-турбулентный переход в сверхзвуковом пограничном слое // Докл. РАН. Физика, технические науки. 2022. Т. 504. № 1. С. 36.
9. Meersman J.A., Hader C., Fasel H.F. Numerical Investigation of Nonlinear Boundary-layer Transition for Cones at Mach 6 // AIAA J. 2021. V. 59. № 6. P. 1940.
10. Dwivedi A., Hildebrand N., Nichols J.W., Candler G.V., Jovanovic M.R. Transient Growth Analysis of Oblique Shock Wave/Boundary-layer Interactions at Mach 5.92 // Phys. Rev. Fluids. 2020. V. 5. № 6. P. 063904.
11. Cerminara A., Sandham N. Transition Mechanisms in Cross-flow-dominated Hypersonic Flows with Free-stream Acoustic Noise // J. Fluid Mech. 2020. V. 896. P. 1.
12. Егоров И.В., Новиков А.В., Федоров А.В. Прямое численное моделирование ламинарно-турбулентного перехода при гиперзвуковых скоростях потока на супер-ЭВМ // ЖВМиМФ. 2017. Т. 57. № 8. С. 1347.
13. Ваганов А.В., Ермолаев Ю.Г., Колосов Г.Л., Косинов А.Д., Панина А.В., Семенов Н.В., Яцких А.А. К воздействию падающей волны Маха на сверхзвуковой пограничный слой // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23. № 1. С. 45.
14. Pate S.R. On Boundary-layer Transition in Supersonic-hypersonic Wind Tunnels. Theory and Application // AEDC-TR-77-107. 1978.
15. Ваганов А.В., Ермолаев Ю.Г., Колосов Г.Л., Косинов А.Д., Панина А.В., Семенов Н.В. О воздействии падающей волны Маха на поле пульсаций в пограничном слое при обтекании плоского дельта-крыла // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Сер. Физика. 2014. Т. 9. Вып. 1. С. 29.
16. Ваганов А.В., Ермолаев Ю.Г., Косинов А.Д., Семенов Н.В., Шалаев В.И. Экспериментальное исследование структуры течения и перехода в пограничном слое треугольного крыла с затупленными передними кромками при числах Маха 2, 2.5 и 4 // Тр. МФТИ. 2013. Т. 5. № 3. С. 164.
17. Егоров И.В., Динь К.Х., Нгуен Н.К., Пальчиковская Н.В. Численное моделирование взаимодействия волны Маха и сверхзвукового пограничного слоя на плоской пластине с острой передней кромкой // Уч. зап. ЦАГИ. 2021. Т. LII. № 3. С. 18.
18. Динь К.Х., Егоров И.В., Федоров А.В. Взаимодействие волн Маха и пограничного слоя при сверхзвуковом обтекании пластины с острой передней кромкой // Уч. зап. ЦАГИ. 2017. Т. 48. № 4. С. 10.
19. Динь К.Х., Егоров И.В., Федоров А.В. Влияние волн Маха на ламинарно-турбулентный переход при сверхзвуковом обтекании плоской пластины // Изв. РАН. МЖГ. 2018. № 5. С. 113.
20. Егоров И.В., Нгуен Н.К. Моделирование ламинарно-турбулентного перехода с применением гибридных разностных схем // ЖВМиМФ. 2022. Т. 62. № 4. С. 677.
21. Jiang G.S., Shu C.W. Efficient Implementation of Weighted ENO Schemes // J. Comput. Phys. 1996. № 126. P. 202.
22. Егоров И.В., Нгуен Н.К., Нгуен Т.Ш., Чувахов П.В. Моделирование ламинарно-турбулентного перехода с применением диссипативных численных схем // ЖВМиМФ. 2021. Т. 61. № 2. С. 268.
23. Vyshinsky V.V., Szykh G.B. The Verification of the Calculation of Stationary Subsonic Flows and the Presentation of the Results // Math. Models Comput. Simulations. 2019. V. 11. № 1. P. 97.

УДК 534.18

## ОСОБЕННОСТИ ОТРАЖЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ СИГНАЛОВ ОТ СЛОЯ С ПАРОГАЗОВЫМИ ПУЗЫРЬКАМИ ПЕРЕД ЖЕСТКОЙ СТЕНКОЙ В ВОДЕ

© 2023 г. В. Ш. Шагапов<sup>1</sup>, З. А. Булатова<sup>2</sup>, \*, Г. Ф. Шаяхметов<sup>2</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Салават, Россия

\*E-mail: b\_za@mail.ru

\*\*E-mail: gazinurslvvuz@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе представлены результаты исследования эволюции волнового сигнала при отражении от жесткой стенки с расположенной перед ней парогазовой пузырьковой “завесой” в жидкости, в которой учитывается тепломассоперенос на межфазной поверхности в акустическом приближении. На основе численных расчетов, с помощью метода быстрого преобразования Фурье получены волновые картины для эволюции импульсов давления и проведен анализ влияния различных параметров состояния жидкости с парогазовыми пузырьками на отражение и прохождение акустических волн через “завесу” перед твердой стенкой.

DOI: 10.31857/S0040364423050150

### ВВЕДЕНИЕ

В значительной части технологических процессов, сопровождаемых взрывами и вибрациями, актуальна проблема защиты от ударных и шумовых воздействий на окружающую среду и инженерные сооружения. В частности, при демонтаже подводных объектов (например, нефтяных и газовых трубопроводов) часто используется энергия взрыва. При этом необходимо соблюдение требований правил безопасности и экологических норм. Для защиты подводной флоры и фауны, а также других объектов в различных технологических процессах от воздействия ударных волн возможно использование экранирующих “завес” с пузырьками перед преградой. Здесь исследуется влияние пузырьковой “завесы” перед жесткой стенкой в жидкости на смягчение воздействия волн давления.

Внимание к изучению проблем акустики в пузырьковых средах связано с обилием интересных явлений [1]. В работе [2] рассмотрен случай распространения двумерной волны в жидкости, содержащей пузырьки. Особенности отражения и преломления на границе вода–вода с пузырьками при прямом и косом падении акустической волны изучались в [3–6]. В [7] рассмотрены численные и экспериментальные расчеты распространения ударной волны в жидкости, содержащей пузырьковый слой. В [8–11] представлены экспериментальные данные изучения распространения волн в пузырьковых слоях жидкости. В [12] решена задача об отражении акустической волны от много-

слойной среды, содержащей слой многофракционной пузырьковой жидкости. В работе [13] изучено влияние фазовых переходов капель, покрытых оболочкой в жидкости, на динамику акустических волн, а также для случая в вязкоупругой среде [14]. В [15, 16] исследована динамика слабых импульсных возмущений в пористой среде, насыщенной жидкостью и жидкостью с пузырьками.

В данной работе рассмотрена динамика акустических волн при отражении от слоя жидкости, содержащей парогазовые пузырьки, в случае, когда эта завеса с пузырьками находится рядом с твердой стенкой (непреодолимое препятствие). Проанализированы закономерности распространения и затухания гармонических волн в жидкости, содержащей парогазовые пузырьковые завесы, и особенности динамики волн в зависимости от температуры жидкости, размеров пузырьков, объемного содержания, толщины завесы.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим распространение акустической волны (рис. 1) через пузырьковую завесу конечной толщины перед жесткой стенкой в жидкости. Для этой системы примем следующие общепринятые допущения. Жидкость однородная и акустически сжимаемая.

Сферические пузырьки помимо пара содержат нерастворимый в жидкой фазе газ. Для пузырько-

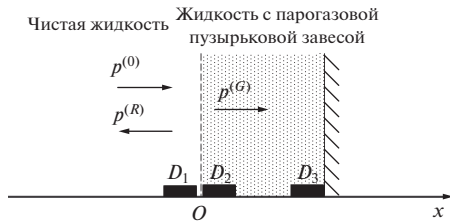


Рис. 1. Схема парогазовой пузырьковой завесы перед жесткой стенкой в жидкости.

вого слоя жидкости вязкостные и теплообменные процессы учитываются лишь при межфазных взаимодействиях между жидкостью и пузырьками при распространении волновых возмущений, тензор напряжений выбран шаровой (жидкость с парогазовыми пузырьками идеальная). Длина рассматриваемой волны меньше толщины пузырьковой завесы. В пузырьковом слое для описания межфазных тепло- и массообменных процессов принята ячеистая схема [1]. Двухфазная среда в целом движется адиабатически и, следовательно, выполняется условие адиабатичности ячейки [4].

Процесс эволюции волнового сигнала при отражении от пузырьковой завесы перед твердой стенкой можно разбить на отдельные этапы. Возмущения на участках в чистой жидкости и в жидкости с парогазовыми пузырьками представляют плоскоодномерные акустические волны. Необходимо отдельно учесть процесс перехода волновых сигналов через границу между этими участками. Датчики  $D_1-D_3$  последовательно расположены перед завесой и внутри завесы на левой и правой границах, которые фиксируют динамику давления в акустической волне.

Для описания процессов распространения акустических волн, согласно [5], запишем линеаризованные уравнения сохранения массы для жидкости и парогазовых пузырьков, уравнение сохранения числа пузырьков и импульсов в односкоростном приближении:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \rho_{g0} \frac{\partial v}{\partial x} &= I, \quad \frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \rho_{l0} \frac{\partial v}{\partial x} = -I, \\ I &= 4\pi a_0^2 n_0 j, \quad \frac{\partial n}{\partial t} + n_0 \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \\ \rho_{l0}^0 (1 - \alpha_{g0}) \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial p_l}{\partial x} &= 0, \quad \alpha_{g0} = \frac{4}{3} \pi a_0^3 n_0, \\ \alpha_{l0} + \alpha_{g0} &= 1, \quad \rho_{i0} = \rho_{i0}^0 \alpha_i, \quad i = l, g. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь нижние индексы  $l$  и  $g$  относятся к параметрам жидкой и газовой фаз соответственно;  $\rho_i$ ,  $\rho_i^0$ ,  $v_i$ ,  $p$ ,  $\alpha_i$ ,  $a$ ,  $n$  – средняя по объему и средняя по фазе плотности, скорость, давление, объемные содержания, радиус пузырьков, число пузырьков в единице объема смеси;  $I, j$  – интенсивности фазовых переходов, отнесенные к единице объема и к единице площади поверхности раздела фаз. Допол-

нительный нижний индекс (0) соответствует значению параметров в невозмущенном состоянии.

Полагается, что чистая жидкость и жидкость с парогазовыми пузырьками находятся при одних и тех же температуре и давлении. В случае механического и теплового равновесия системы (жидкость–парогазовые пузырьки) при состояниях, достаточно далеких от критического, выполняются следующие условия:

$$p_{v0} + p_{a0} = p_0 + \frac{2\sigma}{a_0}, \quad p_{v0} = p_s(T_0), \tag{2}$$

где  $p_{v0}, p_{a0}$  – парциальные давления пара и газа в пузырьках (нижние индексы  $v$  и  $a$  относятся к пару и газу в пузырьке),  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости,  $p_s$  – давление на линии насыщения.

Уравнение состояния для жидкой фазы

$$p_l = p_0 + C_l^2 (\rho_l^0 - \rho_{l0}^0), \tag{3}$$

$C_l$  – скорость звука в жидкости.

Для описания радиального движения пузырька запишем уравнение Рэлея–Ламба в линеаризованном виде с учетом капиллярных сил в предположении, что радиальная скорость состоит из двух слагаемых [6]:

$$\begin{aligned} w &= w^{(R)} + w^{(A)}, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = w, \\ \rho_{l0}^0 a_0 \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} + 4 \frac{\rho_{l0}^0 v_l^{(\mu)}}{a_0} \frac{\partial a}{\partial t} &= p_g - p_l + \frac{2\sigma}{a_0} a. \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь  $v_l^{(\mu)}$  – кинематическая вязкость жидкости.

Запишем акустическую добавку  $w^{(A)}$  аналогично виду для решения задачи о сферической разгрузке на сфере

$$w^{(A)} = \frac{p_g - p_l}{\rho_{l0}^0 C_l \alpha_{g0}^{1/3}}. \tag{5}$$

При распространении акустической волны температурные эффекты реализуются в жидкости вокруг пузырька. Для описания распределения температуры и паросодержания внутри ячейки вводим микрокоординату  $r$ , отсчитываемую от центра ячейки, т.е.  $T_g'(t, x, r)$  и  $k'(t, x, r)$ . Штрихами отмечены микропараметры.

Уравнение сохранения массы пузырька связывает микроплотность  $\rho_g^0(t, x, r)$  со средней по парогазовой фазе массой  $m_g$ :

$$\frac{\partial m_g}{\partial t} + v \frac{\partial m_g}{\partial x} = 4\pi a^2 j, \quad m_g = \int_0^a 4\pi r^2 \rho_g^0 dr.$$

Для парогазовых пузырьков уравнение состояния примем в виде уравнения Клапейрона–Менделеева

$$p_g = \rho_g^0 B_g' T_g', \quad B_g' = B_a + (B_v - B_a)k',$$

$$k' = k_v' = \frac{\rho_v^0}{\rho_g^0}, \quad \rho_g^0 = \rho_v^0 + \rho_a^0, \quad (6)$$

где  $B_g'$  – приведенная газовая постоянная для газовой фазы,  $\rho_g^0(t, x, r)$ ,  $T_g'(t, x, r)$  и  $k'(t, x, r)$  – распределение плотности, температуры и паросодержания в пузырьках соответственно. Верхний индекс 0 соответствует истинному значению параметра.

Для учета тепломассообмена между пузырьками и жидкостью в пределах ячейки записываем систему уравнений для теплопроводности, диффузии внутри пузырька и в жидкости вокруг пузырька:

$$\frac{\partial k'}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial k'}{\partial r} \right) \quad (0 < r < a_0),$$

$$\rho_{g0}^0 c_g \frac{\partial T_g'}{\partial t} = \frac{\lambda_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_g'}{\partial r} \right) + \frac{\partial p_g}{\partial t} \quad (0 < r < a_0), \quad (7)$$

$$\rho_{l0}^0 c_l \frac{\partial T_l'}{\partial t} = \frac{\lambda_l}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_l'}{\partial r} \right)$$

$$\left( a_0 < r < a_* \right), \quad a_* = a_0 \alpha_{g0}^{\frac{1}{3}},$$

где  $\lambda_i$ ,  $c_i$  – коэффициенты теплопроводности и удельной теплоемкости при постоянном давлении;  $D$  – коэффициент диффузии;  $a_*$  – радиус ячейки.

Предполагая, что на межфазной поверхности  $r = a_0$  выполняются условия межфазного равновесия для пара и воды, можно записать

$$p_g = \rho_{g(a)}^0 (B_a + (B_v - B_a)k_{(a)}) T_{(a)}, \quad (8)$$

$$p_{v(a)} = p_s(T_{(a)}) = \rho_{g(a)}^0 B_{v(a)} k_{(a)} T_{(a)}.$$

На поверхности раздела фаз для системы пар–вода должно выполняться уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dp_{v(a)}}{dT_{(a)}} = \frac{\rho_g^0 k_{(a)} L}{T_{(a)}}, \quad (9)$$

где  $L$  – удельная теплота парообразования;  $T_{(a)}$ ,  $k_{(a)}$  соответствуют возмущениям температуры и концентрации пара на поверхности пузырька.

Граничные условия на поверхности пузырьков, следующие из баланса тепла и массы, с учетом процессов массообмена записываются в следующем виде:

$$T_g' = T_l' = T_{(a)}, \quad k' = k_{(a)}, \quad \lambda_l \frac{\partial T_l'}{\partial r} - \lambda_g \frac{\partial T_g'}{\partial r} = jL$$

$$\left( r = a_0 \right), \quad j = \frac{D}{1 - k_0} \left( \frac{\partial k'}{\partial r} \right)_{r=a_0}.$$

Для поля температур и концентрации пара в центре ячеек и на границе раздела между соседними ячейками из-за отсутствия теплообмена (условие адиабатичности ячеек) должны выполняться граничные условия

$$\frac{\partial k'}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T_g'}{\partial r} = 0 \quad (r = 0),$$

$$\frac{\partial T_l'}{\partial r} = 0 \quad \left( r = a_* = a_0 \alpha_0^{\frac{1}{3}} \right).$$

Для исходного равновесного состояния уравнение, связывающее массовую концентрацию пара в пузырьке с температурой  $T_0$ , имеет вид

$$\frac{p_s(T)}{p_{g0}} = \frac{B_{v(a)} k_0}{B_a + (B_v - B_a) k_0}, \quad p_s(T) = p_* \exp\left(\frac{-T_*}{T}\right),$$

где  $T_*$ ,  $p_*$  являются эмпирическими параметрами, зависящими от вида жидкости.

Пусть на плоскую границу раздела между жидкостью и пузырьковой жидкостью падает плоская гармоническая волна. Будем считать, как и в случае обычных однофазных сред, что отраженная от границы и преломленная волны являются плоскими гармоническими волнами. Поэтому на границе раздела можно ограничиться только двумя граничными условиями для непрерывности давления и неразрывности среды:

$$p^{(O)} + p^{(R)} = p^{(G)}, \quad v^{(O)} + v^{(R)} = v^{(G)}, \quad (10)$$

где верхние индексы  $(O)$ ,  $(R)$ ,  $(G)$  соответствуют падающей, отраженной и проходящей волнам.

На правой границе пузырькового слоя, расположенного перед жесткой стенкой, проходящей волны не будет, поэтому скорость

$$v^{(G)} = 0.$$

## ДИСПЕРСИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ

Задача решается численно методом быстрого преобразования Фурье [13]. Для этого необходимо записать дисперсионные уравнения в зонах пузырьковой и чистой жидкостей. Для системы уравнений (1)–(5), (6)–(9) решение для возмущений параметров ищется в виде затухающих бегущих волн

$$(p, v, a, n) = A_{(p)}, A_{(v)}, A_{(a)}, A_{(n)} \exp[i(Kx - \omega t)],$$

$$T' = A_{(T)}(r) \exp[i(Kx - \omega t)],$$

$$k' = A_{(k)}(r) \exp[i(Kx - \omega t)], \quad (11)$$

$$(K = k + i\delta, \quad C_p = \omega/k),$$

где  $\omega$  – круговая частота,  $K$  – комплексное волновое число,  $\delta$  – коэффициент затухания,  $C_p$  – фазовая скорость.

Из условия существования решения системы уравнений (1)–(5) и (6)–(9) в виде (11) получим

дисперсионное соотношение, аналогичное [5], которое имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{K^2}{\omega^2} &= \frac{1}{C_l^2} + 3 \frac{\rho_{l0}^0 \alpha_{g0}}{\psi}, \\ \psi &= \frac{3\gamma p_{g0}}{Q} - \frac{\rho_{l0}^0 \omega^2 a_0^2}{\xi} - 4i \rho_{l0}^0 v_l^{(\mu)} \omega - \frac{2\sigma}{a_0}, \\ \xi &= 1 - i\omega t_A, \quad t_A = \frac{a_0}{\sqrt[3]{\alpha_{v0} C_l}}, \\ Q &= 1 + \frac{\frac{\gamma-1}{k_0} H_a kh(y_g) + \frac{\gamma}{1-k_0} H_v kh(z)}{\frac{H_a + \frac{\gamma kh(z)}{(1-k_0)\beta Shv(y_l)}}{k_0}}, \\ y_l &= \sqrt{\frac{-i\omega a_0^2}{v_l^{(T)}}}, \quad z = \sqrt{\frac{-i\omega a_0^2}{D}}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\beta = (\gamma - 1)\eta H_v \chi^2, \quad \eta = \frac{\rho_{l0} c_l}{\rho_{g0} c_g}, \quad \chi = \frac{c_g T_0}{L}, \quad H_v = \frac{B_v}{B_0},$$

$$H_a = \frac{B_a}{B_0}, \quad H = H_v - H_a,$$

$$kh(x) = 3(x \operatorname{cth} x - 1)x^{-2},$$

$$Shv(x) = \frac{3}{x^2} \left( 1 + \frac{x(A_0 x \operatorname{th} x(A_0 - 1) - 1)}{A_0 x - \operatorname{th} x(A_0 - 1)} \right), \quad A_0 = \alpha_{g0}^{\frac{1}{3}},$$

где  $v_l^T$  – температуропроводность жидкости.

В области чистой жидкости  $\alpha_{g0} = 0$ , поэтому дисперсионное уравнение имеет вид

$$\frac{K^2}{\omega^2} = \frac{1}{C_l^2}.$$

При распространении волны из чистой жидкости в завесу на границе раздела для коэффициентов отражения и прохождения  $N = A_{(p)}^{(R)}/A_{(p)}^{(O)}$  и  $M = A_{(p)}^{(G)}/A_{(p)}^{(O)}$  на основе (10) с учетом (11), аналогично [3], получаем

$$M = 2 \left( 1 + \frac{C_l K}{\omega} \frac{\rho_{l0}^0}{\rho_{l0}^0 + \rho_{g0}^0} \right)^{-1}, \quad N = M - 1. \quad (13)$$

При отражении волны от пузырькового слоя перед жесткой стенкой в жидкости амплитуда отраженной волны удваивается по сравнению с падающей (в связи с отсутствием проходящей волны), поэтому для коэффициентов отражения и прохождения получаем

$$N = 1, \quad M = N + 1. \quad (14)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На основе дисперсионного соотношения (12), выражений (13), (14) для коэффициентов отражения и прохождения проведены численные расчеты для системы “вода – пузырьковый слой” при

$p_0 = 0.1$  МПа для трех значений температуры  $T_0 = 300, 353, 373$  К. В расчетах все необходимые величины для физических параметров взяты из [17].

На рис. 2 иллюстрируются зависимости фазовой скорости  $C_p$  и коэффициента затухания  $\delta$  акустических возмущений от частоты в пузырьковом слое для различных значений радиуса пузырьков. Равновесная концентрация пара в пузырьках для значений радиуса  $a_0 = 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$  м при  $T_0 = 300, 353, 373$  К соответственно равна:  $k_0 = 0.023, 0.0226, 0.02, 0.009$ ;  $k_0 = 0.362, 0.357, 0.316, 0.146$ ;  $k_0 = 0.998, 0.983, 0.845, 0.352$ .

В области низких частот ( $\omega \leq \omega_R$ , где  $\omega_R = a_0^{-1} \sqrt{3\gamma p_0 / \rho_l^0}$  – частота Миннаэрта собственных колебаний пузырьков) немонотонная зависимость коэффициента затухания акустической волны от радиуса пузырьков связана с тем, что с увеличением концентрации пара в пузырьках повышается роль фазовых переходов. При радиусе пузырьков  $a_0 = 10^{-4}$  м в области низких частот ( $\omega \leq 10^2$  с $^{-1}$ )

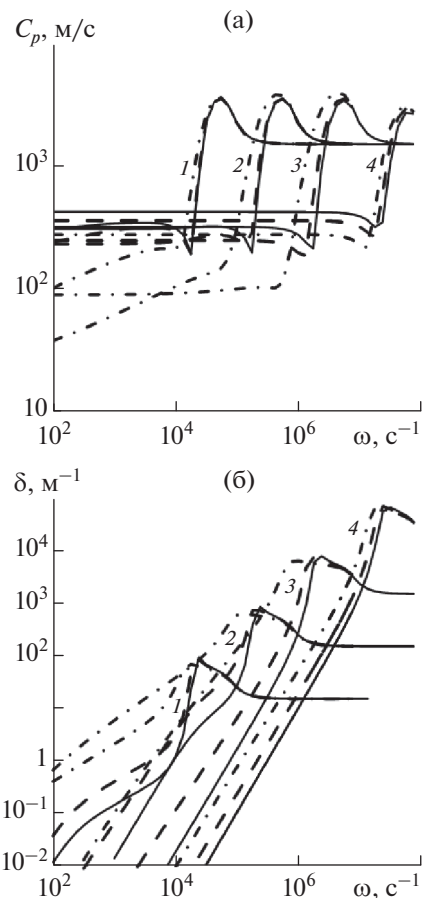


Рис. 2. Графики зависимости фазовой скорости (а) и коэффициента затухания (б) от частоты возмущений при объемном содержании пузырьков  $\alpha_{g0} = 10^{-3}$ , различных значениях радиуса пузырьков: 1 –  $a_0 = 10^{-3}$ , 2 –  $10^{-4}$ , 3 –  $10^{-5}$ , 4 –  $10^{-6}$  м; и трех температурах: сплошные линии –  $T_0 = 300$  К, штриховые – 353, штрихпунктирные – 373.



волны затухают интенсивнее, чем при  $a_0 = 10^{-3}$  м (кривая коэффициента затухания лежит выше). Это связано с тем, что при высоких температурах дисперсия из-за теплопереноса определяется температурной неравновесностью в жидкости. С увеличением радиуса пузырьков при фиксированном их объемном содержании  $\alpha_{g0}$  происходит увеличение радиуса  $a_0 \alpha_{g0}^{-1/3}$  ячейки. При частотах возмущений  $\omega$  перепад температуры в воде вблизи межфазной поверхности реализуется в слоях толщиной  $r_\omega \approx (v_l^T / \omega)^{1/2}$ . Так, например, при частоте  $\omega = 10^2 \text{ с}^{-1}$  ( $v_l^T \approx 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ) имеем  $r_\omega \approx 0.3 \times 10^{-2} \text{ м}$ , а радиусы ячеек при  $a_0 = 10^{-3}, 10^{-4} \text{ м}$  ( $\alpha_{g0} = 10^{-3}$ ) составляют  $a_* = 10^{-2}, 10^{-3} \text{ м}$ . Следовательно, при радиусе  $a_0 = 10^{-4} \text{ м}$  в процессе распространения возмущений в жидкости вблизи межфазной поверхности пузырька существенное влияние оказывает температура, и тем самым реализуется более равновесный режим фазовых переходов.

В области низких частот фазовая скорость возмущений от частоты возрастает для пузырьков радиусов  $a_0 = 10^{-4}, 10^{-3} \text{ м}$ , а для пузырьков радиусов  $a_0 = 10^{-5}, 10^{-6} \text{ м}$  фазовые скорости не меняются с увеличением частоты возмущений в этом диапазоне и равны соответственно 87,6, 248 м/с. Это связано с тем, что с уменьшением радиуса пузырьков они становятся упругими, а действие фазовых переходов снижается.

В области высоких частот ( $\omega_R < \omega < \omega_C$ ,  $\omega_C = \omega_R \sqrt{1 + \rho_{l0} \alpha_{g0} C_l^2 / \gamma p_0}$ ) коэффициент затухания и фазовая скорость принимают аномально высокие значения, поэтому данный диапазон частот соответствует полосе непропускания акустических волн. Для частот ( $\omega \geq \omega_C$ ) фазовая скорость равна скорости звука в чистой жидкости, сжимаемость в парогазовой завесе определяется сжимаемостью несущей фазы.

На рис. 3, 4 соответственно представлены зависимости модулей и аргументов коэффициентов отражения и прохождения волн от их частоты при нормальном падении на границу раздела со стороны чистой жидкости для различных значений радиуса пузырьков при вышеотмеченных трех значениях температуры. В области низких частот ( $\omega \leq \omega_R$ ) для коэффициента отражения  $\arg(N) \approx \pi$ , поэтому амплитуда отраженной волны давления величина отрицательная. Например, для модулей коэффициентов отражения и прохождения соответственно имеем  $|N| \approx 0.65, 0.75, 1$  и  $|M| \approx 0.1, 0.25, 0.35$  при  $T_0 = 300, 353, 373 \text{ К}$  и  $a_0 = 10^{-3} \text{ м}$ . Наименьшая амплитуда прошедшего сигнала реализуется, когда система находится в точке кипения при  $T_0 = 373 \text{ К}$ . Для области высоких частот ( $\omega \geq \omega_C$ ) модуль коэффициента отражения приближается к нулю, а модуль коэффициента прохождения к едини-

це. Поэтому волновые сигналы проходят границу раздела без преломления.

Из анализа результатов численных расчетов следует, что более эффективными для использования экранирующей завесы для нашего случая, при температуре  $T_0 = 373 \text{ К}$ , объемном содержании газовой фазы  $\alpha_{g0} = 10^{-3}$  и радиусах пузырьков  $a_0 = 10^{-3}, 10^{-4} \text{ м}$ .

На рис. 5 приведены расчетные осциллограммы, иллюстрирующие эволюцию волнового сигнала при отражении от парогазовой пузырьковой завесы перед жесткой стенкой в жидкости при различных значениях радиусов пузырьков и  $T_0 = 300 \text{ К}$ . Толщина завесы  $b = 2 \text{ м}$ .

Исходный сигнал представляет собой импульс давления колоколообразной формы в виде

$$\tilde{p}^{(0)}(t) = \Delta p_0 \exp\left(-\left(\frac{t-t_0}{t_*/2}\right)^2\right).$$

Характерная временная протяженность исходного импульса равна  $t^* = 10^{-3} \text{ с}$ . Пузырьки заполнены воздухом и паром.

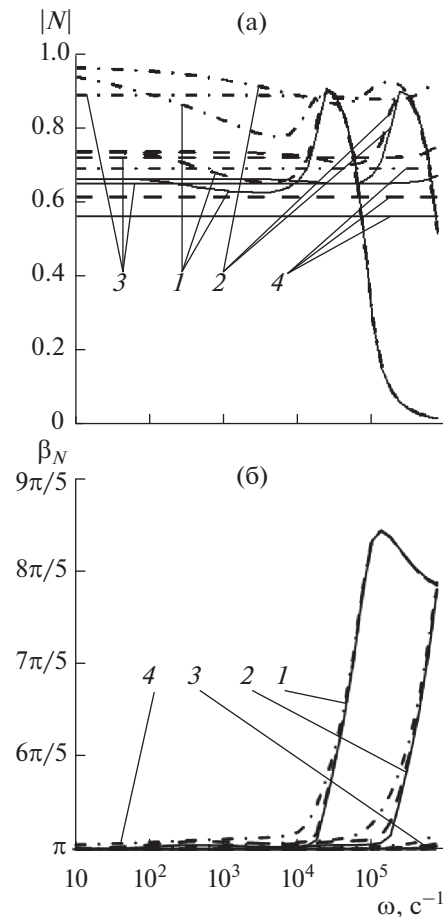


Рис. 3. Зависимости модуля коэффициента отражения возмущений (а) и его аргумента (б) от частоты волн через левую границу завесы с парогазовыми пузырьками при  $\alpha_{g0} = 10^{-3}$ , различных значениях температуры и радиуса пузырьков; обозначения – см. рис. 2.



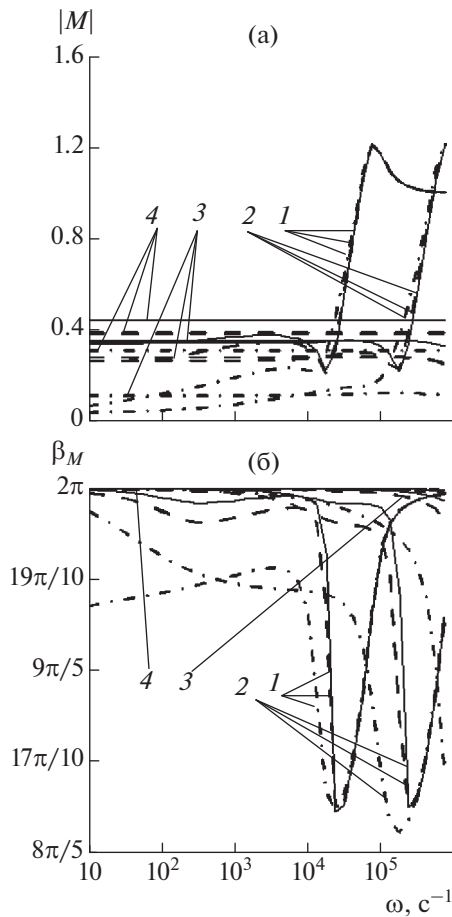


Рис. 4. Зависимости модуля коэффициента прохождения возмущений (а) и его аргумента (б) от частоты волн через левую границу завесы с парогазовыми пузырьками при различных значениях температуры и  $a_0$ ; обозначения – см. рис. 2.

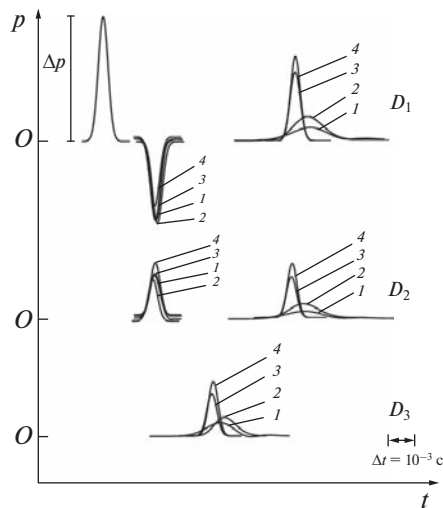


Рис. 5. Динамика волновых сигналов при отражении волн от завесы с парогазовыми пузырьками перед жесткой стенкой в жидкости при  $T_0 = 300$  К и различных значениях радиуса пузырьков: 1 –  $a_0 = 10^{-3}$ , 2 –  $10^{-4}$ , 3 –  $10^{-5}$ , 4 –  $10^{-6}$  м.

Допущение, что длина волны много меньше размера пузырькового слоя, предполагает последовательное рассмотрение эволюции волн конечной длительности при прохождении через левую границу завесы “вода – пузырьковый слой” и отражение от правой границы пузырькового слоя перед жесткой стенкой. Тогда, используя преобразование Фурье, можно записать соотношения для отраженного и прошедшего через границу импульсов в виде

$$p^{(R)} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p^{(O)}(0, t') N(\omega) \exp[i\omega(t - t')] d\omega dt',$$

$$p^{(G)} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p^{(O)}(0, t') M(\omega) \exp[i\omega(t - t')] d\omega dt'.$$

Расчетные осциллограммы датчика  $D_1$  соответствуют импульсам давления подошедшего сигнала к завесе, отраженного от границы раздела “вода – пузырьковый слой” и переотраженного на правой границе завесы перед жесткой стенкой (третий всплеск в осциллограмме датчика  $D_1$  или второе “эхо” от завесы). Первый всплеск в осциллограмме датчика  $D_2$  – импульсы давления прошедшего в завесу сигнала. Второй всплеск на этой же осциллограмме – отраженный сигнал от жесткой стенки на правой границе пузырькового слоя. Импульс, распространяясь по завесе, достигает датчика  $D_3$ , что соответствует отраженному волновому сигналу от жесткой стенки. Импульсы давления для отраженного волнового сигнала от завесы при радиусах пузырьков  $a_0 = 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  м и  $T_0 = 300$  К полностью не затухают (рис. 5). Кроме того, наблюдается второе “эхо”.

Расчетные осциллограммы, представленные на рис. 6, иллюстрируют эволюцию волнового сигнала при отражении от завесы с парогазовыми пузырьками

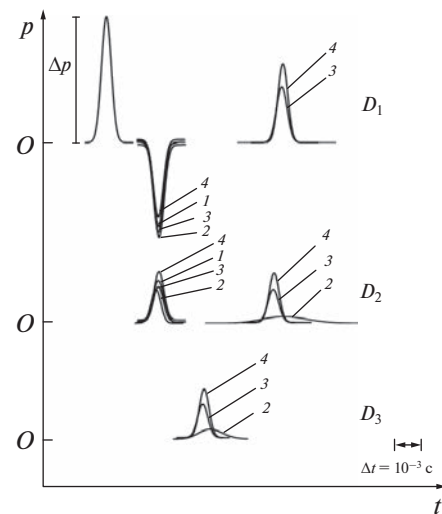
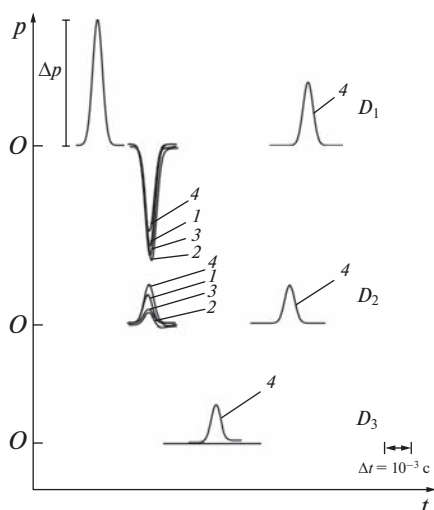


Рис. 6. Динамика волновых сигналов при отражении волн от завесы с парогазовыми пузырьками перед жесткой стенкой в жидкости при  $T_0 = 353$  К и различных значениях радиуса пузырьков: 1–4 – см. рис. 5.



**Рис. 7.** Динамика волновых сигналов при отражении волн от завесы с парогазовыми пузырьками перед жесткой стенкой в жидкости при  $T_0 = 373$  К и различных значениях радиуса пузырьков: 1–4 – см. рис. 5.

ми перед жесткой стенкой в жидкости при различных значениях радиусов пузырьков при  $T_0 = 353$  К.

Характер распространения импульсов давления волнового сигнала аналогичен представленному на рис. 5. Однако из сравнения рис. 5, 6 видно, что амплитуды импульсов давления для отраженного от завесы сигнала, фиксируемого датчиком  $D_3$  для  $a_0 = 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  м, затухают полностью, т.е. отсутствует второе “эхо”. Для радиусов  $a_0 = 10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  м переотраженный сигнал возвращается к датчику  $D_1$ .

На рис. 7 приведены расчетные осциллограммы, иллюстрирующие эволюцию волнового сигнала при отражении от завесы с парогазовыми пузырьками перед жесткой стенкой в жидкости при различных значениях радиусов пузырьков и  $T_0 = 373$  К.

Импульсы давления для отраженной волны от завесы перед жесткой стенкой при  $a_0 = 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  м и  $T_0 = 373$  К затухают полностью, а также отсутствует второе “эхо”. Для радиуса  $a_0 = 10^{-6}$  м переотраженный сигнал от жесткой стенки на правой границе завесы (второе “эхо”) доходит до датчика  $D_1$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты расчетов показывают, что с ростом температуры, интенсивность затухания импульса давления проходящего сигнала в завесу усиливается. Это обстоятельство связано с ролью фазовых переходов при повышении температуры. С повышением температуры кардинально меняются акустические характеристики пузырьковой жидкости. При температуре  $T_0 = 373$  К, толщине завесы  $b = 2$  м, объемном содержании  $\alpha_{g0} = 10^{-3}$  и радиусах пузырьков  $a_0 = 10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  м завесы с парогазовыми пузырьками, расположенными перед жесткой стенкой в жидкости, явля-

ются защитным экраном, так как импульсные сигналы полностью в ней затухают. Поэтому импульсы давления для переотраженного сигнала от правой границы пузырькового слоя перед твердой стенкой отсутствуют.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. В 2-х т. М.: Наука, 1987. 464 с.
2. Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Гималудинов И.К., Галимзянов М.Н. Двумерные волны давления в жидкости, содержащей пузырьковые зоны // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 6. С. 763.
3. Шагапов В.Ш., Саранулова В.В. Особенности преломления и отражения звука на границе пузырьковой жидкости // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 1. С. 40.
4. Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Особенности отражения и прохождения акустических волн на границе “чистой” и пузырьковой жидкостей при прямом их падении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 284.
5. Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Особенности отражения и прохождения акустических волн на границе “чистой” и пузырьковой жидкостей при “косом” их падении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 464.
6. Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Акустика и устойчивость перегретой жидкости с газовыми зародышами // ПМТФ. 2019. № 3. С. 85.
7. Кедринский В.К. Распространение возмущений в жидкости, содержащей пузырьки газа // ПМТФ. 1968. № 4. С. 29.
8. Tien T.M. Sound Propagation Through a Bubble Screen at Finite Gas-Volume Fraction. Master Thesis. Tainan, Taiwan: National Cheng Kung University, 2001.
9. Lee K., Choi B.K., Yoon S.W. Acoustic Pressure Reflection Coefficients of a Subsurface Bubble Layer in Water // J. Korean Phys. Soc. 2002. V. 40. № 2. P. 256.
10. Leroy V., Strybulevych A., Page J.H., Scanlon M.G. Sound Velocity and Attenuation in Bubbly Gels Measured by Transmission Experiments // J. Acoust. Soc. Am. 2008. V. 123. № 4. P. 1931.
11. Leroy V., Strybulevych A., Lanoy M., Lemoult F., Tourin A., Page J.H. Superabsorption of Acoustic Waves with Bubble Metascreens // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 020301.
12. Губайдуллин Д.А., Гафиятов Р.Н. Отражение и прохождение акустической волны через многофракционный пузырьковый слой // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 97.
13. Губайдуллин Д.А., Панин К.А., Федоров Ю.В. Акустика жидкости с покрытыми оболочкой каплями при наличии фазовых переходов // МЖГ. 2022. № 4. С. 41.
14. Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Волновая динамика покрытых оболочкой включений в вязкоупругой среде // ПМТФ. 2020. № 4. С. 22.
15. Губайдуллин А.А., Кучугурина О.Ю. Сферические и цилиндрические волны в насыщенных жидкостью пористых средах // ТВТ. 1995. Т. 33. № 1. С. 108.
16. Gubaidullin A.A., Boldyreva O.Yu., Dudko D.N. Waves in Porous Media Saturated with Bubbly Liquid // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 899. 032011.
17. Варафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 712 с.

УДК 629.7.036

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ НА ОБОБЩЕННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОМАССОБМЕНА

© 2023 г. В. В. Миронов\*, М. А. Толкач, В. В. Тлевцежев

АО ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша”, Москва, Россия

\*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Предложен метод анализа роли отдельных химических реакций на тепломассообмен в реагирующем пограничном слое, и проведены оценки влияния тепловых эффектов на обобщенный коэффициент тепломассообмена. Установлено, что наличие эндотермических реакций в пограничном слое существенно влияет на обобщенный коэффициент тепломассообмена. Влияние тепловых эффектов гомогенных реакций внутри пограничного слоя на конвективный тепловой поток  $\dot{q}_l$  эквивалентно учету теплоты этих реакций на поверхности теплозащитного покрытия, т.е. на поверхности прококсованного слоя.

DOI: 10.31857/S0040364423040105

### ВВЕДЕНИЕ

Расчет турбулентного пограничного слоя при наличии гетерогенного реагирования на поверхности и гомогенного реагирования в пограничном слое представляет значительный интерес [1–4]. Эта задача возникает также при определении скорости химического разрушения коксового остатка теплозащитного покрытия (ТЗП) при одновременном вдуве пиролизных газов, содержащих реакционно способные вещества [1, 2, 5, 6]. Теоретические модели и методы расчета пограничных слоев с химическими реакциями представлены в работах [3, 7, 8] и сборнике статей [9] (более 20 работ).

В работе [4] отмечено, что коэффициент теплопередачи в реактивном пограничном слое может увеличиваться от –5% до 50% по сравнению с инертным значением.

В [6] предложен метод расчета и проведены оценки тепловых эффектов гомогенных реакций окисляющих компонентов из нагревающего потока (с активными компонентами продуктов пиролиза резиноподобной тепловой защиты (резиноподобных материалов – РПМ) и гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя теплозащитного покрытия. Установлено, что указанные реакции сопровождаются значительным эндотермическим эффектом. Настоящая работа является продолжением работы [6].

Целью работы является определение поправочных коэффициентов к обобщенному коэффициенту тепломассообмена, учитывающих наличие тепловых эффектов гомогенных и гетерогенных реакций в пограничном слое.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим решение задачи гомогенного реагирования окислительных компонентов из нагревающего потока со смесью активных пиролизных компонентов [5] в пограничном слое и гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя на его поверхности (рис. 1). При анализе используется приближение диффузионного режима [3, 6].

При рассмотрении пограничного слоя с гомогенными реакциями в диффузионном режиме вполне оправданным является подход с использованием одностадийной химической реакции [3]. В этом случае значение безразмерной

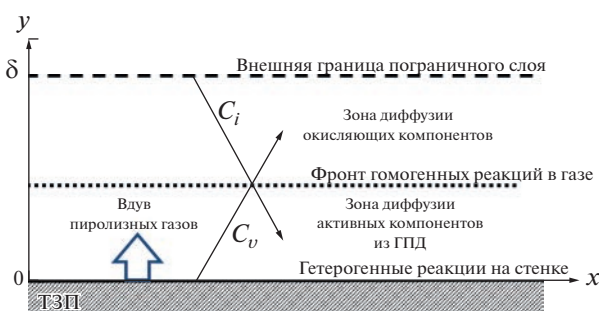
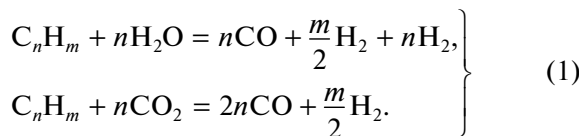


Рис. 1. Схема пограничного слоя с химическими реакциями:  $C_i$  – концентрация  $i$ -х окисляющих компонентов из внешнего (нагревающего) потока;  $C_v$  – концентрация  $v$ -х активных (вступающих в реакции) компонентов из вдуваемого газа [2].

энтальпии во фронте горения не зависит от режима течения, а определяется параметром вдува, составом горючего и окислителя и их концентрациями в ядре потока и во вдуваемом газе [3]. Положение фронта гомогенных реакций (рис. 1) зависит от интенсивности вдува и определяется составом горючего и окислителя и их концентрациями в ядре потока и во вдуваемом газе.

Рассмотрим решение частной задачи реагирования окислительных компонентов  $H_2O$  и  $CO_2$  из нагревающего потока со смесью активных пиролизных компонентов в виде газа  $C_nH_m$  [5, 6] в пограничном слое (рис. 1), т.е. с учетом следующих гомогенных реакций:

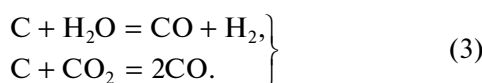


Стехиометрические коэффициенты  $\vartheta_{v,i}$  в данных реакциях для  $i$ -го окисляющего компонента с химически активной долей вдуваемого газа определяются соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{v,1} = \vartheta_{v,H_2O} &= n \frac{M_{H_2O}}{M_{C_nH_m}}, \\ \vartheta_{v,2} = \vartheta_{v,CO_2} &= n \frac{M_{CO_2}}{M_{C_nH_m}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где  $M$  – молекулярная масса соответствующего компонента.

Не прореагировавшие в пограничном слое окислительные компоненты из нагревающего потока достигают поверхности ТЗП и вступают с углеродом прококсированного слоя в следующие гетерогенные реакции:



Эти реакции протекают в тонком мономолекулярном слое, удерживаемом силами химической адсорбции [10]. Для реакций (3) стехиометрические коэффициенты определяются соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{C,1} = \vartheta_{C,H_2O} &= \frac{M_{H_2O}}{M_C}, \\ \vartheta_{C,2} = \vartheta_{C,CO_2} &= \frac{M_{CO_2}}{M_C}. \end{aligned} \right\}$$

Как в гомогенных реакциях с пиролизным газом (1), так и гетерогенных реакциях с коксовым остатком (3) образуются два компонента:  $CO$  и  $H_2$ . Далее полагается, что эти компоненты химически инертны, а реакции (1), (3) протекают независимо друг от друга.

Распределение  $H_2O$  и  $CO_2$  между химическими процессами (1), (3) зависит от интенсивности вдува

активных пиролизных газов и подробно рассмотрено в [6]. Здесь только отметим, что при недостаточном для стехиометрического реагирования во фронте (рис. 1) количестве вдуваемых газов неизрасходованная в зоне гомогенных реакций часть окисляющих компонентов из нагревающего потока диффундирует к поверхности прококсированного слоя ТЗП и вступает в гетерогенные реакции с углеродом прококсированного слоя [11].

Из условия сохранения атомарных компонентов при реакциях в газовой фазе (1) следуют соотношения для скоростей стока  $\dot{m}_v$ ,  $\dot{m}_i$  и образования  $\dot{m}_{CO}$ ,  $\dot{m}_{H_2}$  компонентов смеси:

$$\dot{m}_v = \sum_i \frac{\dot{m}_i}{\vartheta_{v,i}}, \quad (4)$$

$$\dot{m}_{j,1} = \dot{m}_{CO} = n \frac{M_{CO}}{M_v} \dot{m}_v + \frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} \dot{m}_{CO_2} \quad (5)$$

для реакций с  $CO_2$ ,

$$\dot{m}_{j,2} = \dot{m}_{H_2} = \frac{m}{2} \frac{M_{H_2}}{M_v} \dot{m}_v + \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \dot{m}_{H_2O} \quad (6)$$

для реакций с  $H_2O$ .

Индекс  $i$  – окислительный компонент из нагревающего внешнего потока;  $j$  – образующиеся в процессе реакций продукты;  $v$  – активные компоненты из вдуваемых пиролизных газов.

Если число Дамкелера  $Da$ , для гетерогенных реакций на поверхности конечно, то скорости процессов массопереноса и гетерогенного химического реагирования одного порядка. В этом случае, как отмечено в [1], необходимо учитывать кинетику гетерогенных химических реакций. В рассматриваемом случае для реакций  $i$ -х окисляющих компонентов продуктов нагревающего потока с углеродом коксового остатка кинетическое уравнение используется в виде степенного закона Аррениуса [1, 2]:

$$\dot{m}_i^C = Z_w C_{i,w}, \quad (7)$$

$$Z_w = K \frac{P_w}{RT_w} \exp\left(-\frac{E}{RT_w}\right), \quad (8)$$

где  $\dot{m}_i^C$  – скорость стока  $i$ -го окисляющего компонента нагревающего газа при реакции с углеродом коксового остатка;  $P_w$  – давление среды вблизи стенки;  $E$  – энергия активации;  $K$  – константа скорости реакции (1/с);  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_w$  – температура поверхности;  $C_{i,w}$  – концентрации  $i$ -х окисляющих компонентов нагревающего газа на поверхности коксового остатка.

Отметим, что предлагаемый подход позволяет в пределе рассматривать реагирование на поверхности и в диффузионном режиме.

Как известно [12, 13], квазистационарный процесс тепломассообмена при наличии химических

реакций в пограничном слое описывается системой дифференциальных уравнений, включающих уравнение энергии и соответствующие уравнения сохранения (диффузии) для отдельных компонентов. При этом, если вместо уравнений сохранения для компонентов использовать уравнения сохранения для химических элементов, то при числе Прандтля  $Pr = 1$  и числе Льюиса  $Le = 1$  имеет место аналогия процессов тепло- и массопереноса [1].

Для полной энтальпии (по всем компонентам в пограничном слое) с учетом  $Le = 1$  и  $Pr = 1$  уравнение сохранения энергии приобретает следующий вид [1, 13]:

$$\rho u \frac{\partial H}{\partial x} + \rho v \frac{\partial H}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial H}{\partial y} \right). \quad (9)$$

Полная энтальпия газовой смеси  $H$  в (9) определяется соотношением [3, 14]:

$$H = \sum_{k=1}^n \left[ \int_{T_0}^T c_{pk} dT + h_k^0 \right] C_k,$$

где  $x, y$  – соответственно координаты вдоль и по нормали к поверхности ТЗП (кокса) (рис. 1);  $c_{pk}$ ,  $h_k^0$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении и энтальпия образования  $k$ -го вещества при стандартной температуре  $T_0 = 298$  К (количество тепла, которое выделяется или поглощается при образовании  $k$ -го компонента);  $C_k$  – массовая концентрация  $k$ -го вещества;  $C_p$  – удельная теплоемкость смеси газов;  $\lambda$  – коэффициент турбулентной (молекулярной) теплопроводности смеси газов.

Уравнения диффузии следующие:

для  $i$ -х окисляющих компонентов из нагревающего потока

$$\rho u \frac{\partial C_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial C_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) - \dot{m}_i, \quad (10)$$

для  $v$ -х активных компонентов из вдуваемых продуктов пиролиза РПМ

$$\rho u \frac{\partial C_v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial C_v}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial C_v}{\partial y} \right) - \dot{m}_v, \quad (11)$$

для образующихся в результате гомогенных и гетерогенных реакций  $j$ -х продуктов

$$\rho u \frac{\partial C_j}{\partial x} + \rho v \frac{\partial C_j}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial C_j}{\partial y} \right) + \dot{m}_j, \quad (12)$$

для инертных компонентов из нагревающего потока  $C_{in,e}$

$$\rho u \frac{\partial C_{in,e}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial C_{in,e}}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial C_{in,e}}{\partial y} \right), \quad (13)$$

для инертных компонентов из вдуваемого пиролизного газа  $C_{in,v}$

$$\rho u \frac{\partial C_{in,v}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial C_{in,v}}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial C_{in,v}}{\partial y} \right). \quad (14)$$

В уравнениях (10)–(14) скорости газа  $u, v$  рассматриваются как известные независимые параметры, определяемые из решения уравнений движения (задачи газовой динамики).

Предполагается, что газ на внешней поверхности пограничного слоя ( $y = \delta$ , рис. 1) находится в термодинамическом равновесии, т.е. определяется значениями температуры и давления. В этом случае обычно полагается [1]

$$u = u_e, v = 0; \quad C_i = C_{i,e}, \\ C_v = C_{v,e} = 0, \quad C_j = C_{j,e} = 0,$$

где  $C_{i,e}$  – концентрация  $i$ -х окисляющих компонентов на границе пограничного слоя.

Если разрушение материала происходит без образования жидкой пленки, то при  $y = 0$  (рис. 1) справедливо [1]:

$$u = 0, \quad v = v_w, \quad C_i = C_{i,w}, \quad H = H_w.$$

В качестве граничных условий на поверхности ТЗП (кокса) для уравнений диффузии (10)–(14) принимаются справедливыми следующие гипотезы (балансные соотношения).

Для  $i$ -го окисляющего компонента у поверхности покрытия для уравнения (10):

$$\left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_w = (\rho v)_w C_{i,w} + (\rho v)_{C_i} \vartheta_{C_i}, \quad (15)$$

где  $\left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_w$  – концентрационная диффузия к поверхности;  $(\rho v)_w C_{i,w}$  – массовый отток (оттеснение)  $i$ -го окисляющего компонента из нагревающего потока от поверхности за счет вдува газов в пограничный слой;  $(\rho v)_{C_i} \vartheta_{C_i}$  – сток  $i$ -го окисляющего компонента из набегающего потока на окисление углерода прококсованного слоя (реактирование происходит в соответствии с брутто-реакцией (3));  $(\rho v)_w = (\rho v)_c + G$  – суммарный удельный расход вдуваемых в пограничный слой газов,  $G$  – удельный расход вдуваемых продуктов термической деструкции ТЗП в кг/(м<sup>2</sup> с);  $(\rho v)_{C_i}$  – удельный расход углерода кокса в результате химического взаимодействия с  $i$ -м окисляющим компонентом нагревающего потока;  $(\rho v)_c = \sum_i (\rho v)_{C_i}$  – удельный расход углерода кокса в результате химического взаимодействия со всеми  $i$ -ми активными компонентами нагревающего потока, достигаю-



щими поверхности;  $\vartheta_{C,i}$  – стехиометрические коэффициенты реакций  $i$ -х окисляющих компонентов с углеродом прококсованного слоя ТЗП.

Для активных компонентов из продуктов пиролиза ТЗП у поверхности покрытия для уравнения (11):

$$\left( \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial C_v}{\partial y} \right)_w = (\rho v)_w C_{v,w} - G g_v, \quad (16)$$

где  $G g_v$  – поступление химически активных компонентов с пиролизным газом;  $(\rho v)_w C_{v,w}$  – конвективный отток  $v$ -го компонента от поверхности (обусловленный вдувом);  $g_v$  – весовая доля химически активного вдуваемого газа в продуктах пиролиза.

Для  $j$ -х продуктов реакции у поверхности ТЗП для уравнения (12):

$$\left( \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial C_j}{\partial y} \right)_w = (\rho v)_w C_{j,w} - \dot{m}_j^C, \quad (17)$$

где  $\dot{m}_j^C$  – скорость образования  $j$ -го продукта при реакции с коксом;  $C_{j,w}$  – концентрация у поверхности кокса  $j$ -го продукта реакции, образующегося в гомогенных и гетерогенных реакциях.

Для инертных продуктов из нагревающего потока у поверхности для уравнения (13):

$$\left( \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial C_{in}^0}{\partial y} \right)_w = (\rho v)_w C_{in,e}^w. \quad (18)$$

Для инертных продуктов из газообразных продуктов пиролиза для уравнения (14):

$$\left( \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial C_{in}^v}{\partial y} \right)_w = (\rho v)_w C_{in,w}^v - (1 - g_v) G, \quad (19)$$

где  $(1 - g_v) G$  – поступление инертных продуктов пиролиза.

Тепловой баланс на подвижной границе (рис. 2) у поверхности для уравнения энергии (9), т.е. тепловой поток  $\dot{q}_\lambda$  в ТЗП  $\left( -\lambda_{\text{РПМ}} \frac{dT}{dn} \right)$  будет определяться соотношением [1, 2, 7, 9, 12, 15]

$$\dot{q}_\lambda = q_w - (\rho v)_w H_w + (\rho v)_c H_{C,w} + G H_{f,w}. \quad (20)$$

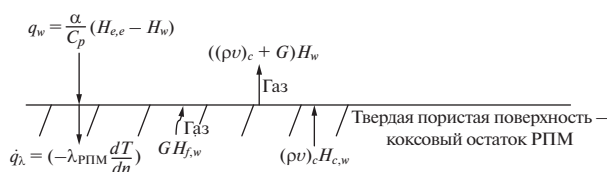


Рис. 2. Схема тепловых потоков на поверхности коксующегося РПМ [7].

Тепловой поток к поверхности ТЗП, обусловленный конвекцией, теплопроводностью и диффузией  $q_w$ , находится известным выражением [2]

$$q_w = \left( \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial H}{\partial y} \right)_w = \frac{\alpha}{C_p} (H_{e,e} - H_w). \quad (21)$$

Здесь  $\frac{\alpha}{C_p}$  – стандартный обобщенный коэффициент теплообмена;  $H_{e,e}$  – полная энтальпия смеси газов нагревающего потока на внешней границе пограничного слоя;  $H_w$  – полная энтальпия смеси газов у поверхности ТЗП (с учетом компонентов от химических реакций) при температуре поверхности  $T_w$ .

В то же время, как отмечено в [7, 9], от поверхности раздела уносится нормальный поток энтальпии со скоростью  $((\rho v)_c + G) H_w$  в пограничный слой газа, а по направлению к поверхности раздела со стороны прококсованного слоя подводится поток энтальпии  $(\rho v)_c H_{C,w}$  с углеродом прококсованного слоя. В случае коксующихся материалов (РПМ) в правую часть (20) добавляется и поток энтальпии  $G H_{f,w}$  с пиролизным газом, образующимся в реакциях термической деструкции внутри покрытия;  $H_{C,w}$  – полная энтальпия углерода коксового остатка при  $T = T_w$ ;  $H_{f,w}$  – полная энтальпия вдуваемых пиролизных газов при  $T = T_w$  (сумма полных энтальпий для активной и инертной составляющих пиролизного газа).

## СПОСОБ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Для решения поставленной задачи используется подход, схематически изложенный в [7, 9]. Для этого проведем преобразования и представим условие (20) в виде

$$\dot{q}_\lambda = \left( \frac{\alpha}{C_p} \right)_k (H_{e,e} - H_{e,w}), \quad (22)$$

где  $\left( \frac{\alpha}{C_p} \right)_k$  – обобщенный коэффициент теплообмена, учитывающий гомогенные и гетерогенные реакции в пограничном слое;  $H_{e,w}$  – энтальпия газов нагревающего потока при температуре поверхности.

Согласно (20), для вычисления  $\dot{q}_\lambda$  необходимо определить  $(\rho v)_w H_w$  с учетом тепловых эффектов химических реакций, которые могут осуществляться как внутри пограничного слоя, так и с материалом (углеродом) прококсованного слоя ТЗП. Для этого используются принятые гипотезы (15)–(19). После относительно несложных преобразований получаем следующее.

Для окисляющих компонентов из нагревающего потока согласно (15), (21) и (10), (17):

$$\frac{\alpha}{C_p} \{C_{i,w}\} = (\rho v)_w C_{i,w} + \frac{\alpha}{C_p} C_{i,w} - \frac{\alpha}{C_p} C_{i,e} + Z_w C_{i,w}, \quad (23)$$

$$\{C_{i,w}\} = \left( \frac{\partial C_i}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{i,w} - C_{i,e}.$$

Здесь и далее  $\bar{H} = \frac{H - H_w}{H_{e,e} - H_w}$ .

Для смеси активных вдуваемых газов согласно (16), (21) и (10):

$$\frac{\alpha}{C_p} \{C_{v,w}\} = \frac{\alpha}{C_p} C_{v,w} (1 + B) - g_v G, \quad (24)$$

$$\{C_{v,w}\} = \left( \frac{\partial C_v}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{v,w}.$$

Для продуктов реакций согласно (17), (21):

$$\frac{\alpha}{C_p} \{C_{CO,w}\} = \frac{\alpha}{C_p} C_{CO,w} (1 + B) -$$

$$- Z_w \frac{M_{CO}}{M_C} \sum_i \frac{C_{i,w}}{\vartheta_{C,i}} - Z_w \frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} C_{CO_2,w}, \quad (25)$$

$$\{C_{CO,w}\} = \left( \frac{\partial C_{CO}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{CO,w},$$

$$\frac{\alpha}{C_p} \{C_{H_2,w}\} = \frac{\alpha}{C_p} C_{H_2,w} (1 + B) - Z_w \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,w}, \quad (26)$$

$$\{C_{H_2,w}\} = \left( \frac{\partial C_{H_2}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{H_2,w}.$$

Для инертных компонентов из вдуваемых газов согласно (19):

$$\frac{\alpha}{C_p} \{C_{in,v}^w\} = \frac{\alpha}{C_p} C_{in,v}^w (1 + B) - (1 - g_v) G. \quad (27)$$

Для инертных компонентов из нагревающего потока согласно (18):

$$\frac{\alpha}{C_p} \{C_{in,e}^w\} = \frac{\alpha}{C_p} C_{in,e}^w (1 + B) - \frac{\alpha}{C_p} C_{in,e}^e, \quad (28)$$

где  $C_{in,e}^w, C_{in,e}^e$  – концентрации инертных компонентов из нагревающего потока на поверхности ТЗП и на границе пограничного слоя соответственно;  $B = (\rho v)_w / \left( \frac{\alpha}{C_p} \right)$  – параметр вдува.

Использовалось также соотношение  $\left( \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_w = \frac{\alpha}{C_p} \left( \frac{\partial C_i}{\partial \bar{H}} \right)_w$ , следующее из (21).

Умножив каждое из уравнений (23)–(28) на соответствующие энтальпии компонентов  $H_{\xi,w}$  при  $T = T_w$  и просуммировав, получаем зависимость теплосодержания газов в области прококсованного слоя, прилегающей к поверхности (тонком пограничном слое, который образуется на межфазной поверхности), от концентрации компонентов:

$$\frac{\alpha}{C_p} \sum_{\xi} \{C_{\xi,w}\} H_{\xi,w} = (\rho v)_w H_w +$$

$$+ \frac{\alpha}{C_p} H_w - G H_{f,w} - \frac{\alpha}{C_p} H_{e,w} +$$

$$+ Z_w \sum_i C_{i,w} H_{i,w} - Z_w \left[ \frac{M_{CO}}{M_C} H_{CO,w} \sum_i \frac{C_{i,w}}{\vartheta_{C,i}} + \right. \quad (29)$$

$$\left. + \frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} C_{CO_2,w} H_{CO,w} + \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,w} H_{H_2,w} \right].$$

В (29) использованы следующие обозначения:

– для полной энтальпии пиролизных газов  $H_{f,w}(T_w)$   $H_{f,w} = (1 - g_v) H_{in,v}^w + g_v H_{v,w}$  – сумма энтальпий для инертной и активной составляющих пиролизных газов;

– полная энтальпия  $H_w(T_w)$  смеси газов (включая в данном случае продукты реакции – CO, H<sub>2</sub> и все инертные компоненты)

$$H_w = \sum_i C_{i,w} H_{i,w} + C_{v,w} H_{v,w} + C_{CO,w} H_{CO,w} +$$

$$+ C_{H_2,w} H_{H_2,w} + C_{in,v}^w H_{in,v}^w + C_{in,e}^w H_{in,e}^w;$$

– полная энтальпия смеси газов нагревающего потока  $H_{e,w}(T_w)$ :

$$H_{e,w} = \sum_i C_{i,e} H_{i,w} + C_{in,e}^e H_{in,e}^w,$$

где  $H_{in,e}^w$  – энтальпия инертных компонентов из нагревающего потока при  $T_w$ .

Выразив из (29)  $(\rho v)_w H_w$ , используя (22) и подставив в (20), получаем

$$\dot{q}_\lambda = \left( \frac{\alpha}{C_p} (H_{e,e} - H_w) + \frac{\alpha}{C_p} H_w - \frac{\alpha}{C_p} H_{e,w} \right) +$$

$$+ \frac{\alpha}{C_p} \sum_{\xi} \{C_{\xi,w}\} H_{\xi,w} + (\rho v)_C H_{C,w} +$$

$$+ Z_w \left\{ \sum_i C_{i,w} \left[ H_{i,w} - \frac{M_{CO}}{M_C} \frac{H_{CO,w}}{\vartheta_{C,i}} \right] - \right.$$

$$\left. - \frac{M_{CO}}{M_C} \frac{H_{CO,w}}{\vartheta_{C,CO_2}} C_{CO_2,w} - \frac{M_{H_2}}{M_C} \frac{H_{H_2,w}}{\vartheta_{C,H_2O}} C_{H_2O,w} \right\}.$$



После сокращения на  $\frac{\alpha}{C_p} H_w$  и с учетом того, что, согласно (7), (8),  $(\rho v)_C = Z_w \sum_i \frac{C_{i,w}}{\vartheta_{C,i}}$ , находим

$$\begin{aligned} \dot{q}_\lambda = & \frac{\alpha}{C_p} (H_{e,e} - H_{e,w}) - \frac{\alpha}{C_p} \sum_\xi \{C_{\xi,w}\} H_{\xi,w} + \\ & + Z_w \left\{ \sum_i \left[ C_{i,w} \left[ H_{i,w} + \frac{H_{C,w}}{\nu_{C,i}} - \frac{M_{CO}}{M_C} \frac{H_{CO,w}}{\nu_{C,i}} \right] - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{M_{CO}}{M_C} \frac{H_{CO,w}}{\nu_{C,CO_2}} C_{CO_2,w} - \frac{M_{H_2}}{M_C} \frac{H_{H_2,w}}{\nu_{C,H_2O}} C_{H_2O,w} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (30)$$

Так, получено выражение для теплового потока  $\dot{q}_\lambda$  без использования энтальпии  $H_w$ .

Для альтернативного определения  $\frac{\alpha}{C_p} \sum_\xi \{C_{\xi,w}\} \times H_{\xi,w}$  в (30) используются соответствующие уравнения диффузии (10)–(12) и условия сохранения атомарных компонентов при реакциях в газовой фазе (4)–(6).

Предварительно получаем выражения, справедливые для приведенных [13] (универсальных [3, 16]) концентраций продуктов реакций (CO и H<sub>2</sub>). Для этого используются уравнения (11), (12) и условия (5), (6). Уравнение диффузии (12) применяется отдельно для  $j = 1$  и  $2$ , т.е. для CO и H<sub>2</sub>.

Отметим, что в уравнениях диффузии, записанных для приведенной концентрации, источник член отсутствует [3, 8, 13]. Поскольку уравнение диффузии в этом случае становится подобным уравнению энергии для полных энтальпий, то поля приведенных концентраций и полных энтальпий подобны [8, 13]

$$\frac{\bar{C}_j - \bar{C}_{j,w}}{\bar{C}_{j,e} - \bar{C}_{j,w}} = \frac{H - H_w}{H_e - H_w} = \bar{H}. \quad (31)$$

Из уравнений диффузии (12) для приведенных концентраций  $\bar{C}_{CO}$  ( $j = 1$ ) и  $\bar{C}_{H_2}$  ( $j = 2$ ), согласно (31), и с учетом условий на внешней границе пограничного слоя получены два следующих соотношения:

$$\frac{\bar{C}_{CO} - \bar{C}_{CO,w}}{\frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} C_{CO_2,e} - \bar{C}_{CO,w}} = \bar{H}, \quad (32)$$

$$\frac{\bar{C}_{H_2} - \bar{C}_{H_2,w}}{\frac{nM_{H_2}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,e} - \bar{C}_{H_2,w}} = \bar{H}, \quad (33)$$

где для  $j = 1$   $\bar{C}_{CO} = C_{CO} + \frac{nM_{CO}}{M_v} C_v + \frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} C_{CO_2}$ , для

$$j = 2 \quad \bar{C}_{H_2} = C_{H_2} + \frac{mM_{H_2}}{2M_v} C_v + \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} C_{H_2O}.$$

Дифференцируя (32) по  $\bar{H}$ , получаем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_{CO}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{CO,w} + \frac{nM_{CO}}{M_v} \left[ \left( \frac{\partial C_v}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{v,w} \right] + \\ + \frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} \left[ \left( \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{CO_2,w} - C_{CO_2,e} \right] = 0. \end{aligned} \quad (34)$$

Введем обозначения

$$\{C_{v,w}\} = \left( \frac{\partial C_v}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{v,w},$$

$$\{C_{CO,w}\} = \left( \frac{\partial C_{CO}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{CO,w},$$

$$\{C_{CO_2,w}\} = \left[ \left( \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{CO_2,w} - C_{CO_2,e} \right].$$

В принятых обозначениях (34) представляется как

$$\{C_{CO,w}\} = -\frac{nM_{CO}}{M_v} \{C_{v,w}\} - \frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} \{C_{CO_2,w}\}. \quad (35)$$

Дифференцируя (33) по  $\bar{H}$ , получаем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_{H_2}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{H_2,w} + \frac{mM_{H_2}}{2M_v} \left[ \left( \frac{\partial C_v}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{v,w} \right] + \\ + \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \left[ \left( \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{H_2O,w} - C_{H_2O,e} \right] = 0. \end{aligned} \quad (36)$$

Введем обозначения

$$\{C_{H_2,w}\} = \left( \frac{\partial C_{H_2}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{H_2,w},$$

$$\{C_{H_2O,w}\} = \left[ \left( \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial \bar{H}} \right)_w + C_{H_2O,w} - C_{H_2O,e} \right].$$

Теперь (36) представляется в форме

$$\{C_{H_2,w}\} = -\frac{mM_{H_2}}{2M_v} \{C_{v,w}\} - \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \{C_{H_2O,w}\}. \quad (37)$$

Согласно (4), связь между  $\{C_{i,w}\}$  и  $\{C_{v,w}\}$  используется в виде

$$\{C_{v,w}\} = \sum_i \frac{\{C_{i,w}\}}{\vartheta_{v,i}}. \quad (38)$$

Преобразуем выражение для теплосодержания газа в области поверхности:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{C_p} \sum_\xi \{C_{\xi,w}\} H_{\xi,w} = \\ = \frac{\alpha}{C_p} \left[ \sum_i \{C_{i,w}\} H_{i,w} + \{C_{v,w}\} H_{v,w} \right] + \\ + \frac{\alpha}{C_p} \left[ \{C_{CO,w}\} H_{CO,w} + \{C_{H_2,w}\} H_{H_2,w} \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

Подставляя (35), (37) и (38) в (39), получаем

$$\frac{\alpha}{C_p} \sum_{\xi} \{C_{\xi,w}\} H_{\xi,w} = \frac{\alpha}{C_p} \sum_i \frac{\{C_{i,w}\}}{v_{v,i}} \left[ H_{v,w} + v_{v,i} H_{i,w} - \frac{nM_{CO}}{M_v} H_{CO,w} - \frac{mM_{H_2}}{2M_v} H_{H_2,w} \right] - \frac{\alpha}{C_p} \times \left[ \frac{nM_{CO}}{M_v} \frac{H_{CO,w}}{v_{v,CO_2}} \{C_{CO_2,w}\} + \frac{nM_{H_2}}{M_v} \frac{H_{H_2,w}}{v_{v,H_2O}} \{C_{H_2O,w}\} \right]. \quad (40)$$

Подставляя (40) в (30), находим

$$\dot{q}_\lambda = \frac{\alpha}{C_p} (H_{e,e} - H_{e,w}) - \frac{\alpha}{C_p} \sum_i \frac{\{C_{i,w}\}}{v_{v,i}} \left[ H_{v,w} + v_{v,i} H_{i,w} - \frac{nM_{CO}}{M_v} H_{CO,w} - \frac{mM_{H_2}}{2M_v} H_{H_2,w} \right] - \frac{\alpha}{C_p} \times \left[ \frac{nM_{CO}}{M_v} \frac{H_{CO,w}}{v_{v,CO_2}} \{C_{CO_2,w}\} + \frac{nM_{H_2}}{M_v} \frac{H_{H_2,w}}{v_{v,H_2O}} \{C_{H_2O,w}\} \right] + Z_w \left\{ \sum_i \frac{C_{i,w}}{v_{C,i}} \left[ v_{C,i} H_{i,w} + H_{C,w} - \frac{M_{CO}}{M_C} H_{CO,w} \right] - \frac{M_{CO}}{M_C} \frac{H_{CO,w}}{v_{C,CO_2}} C_{CO_2,w} - \frac{M_{H_2}}{M_C} \frac{H_{H_2,w}}{v_{C,H_2O}} C_{H_2O,w} \right\}. \quad (41)$$

Введем обозначения для тепловых эффектов в (41):

$$Q_{i,w}^v = \left[ H_{v,w} + v_{v,i} H_{i,w} - \frac{nM_{CO}}{M_v} H_{CO,w} - \frac{mM_{H_2}}{2M_v} H_{H_2,w} \right] - \text{тепловой эффект гомогенных реакций с пиролизными газами (разность теплосодержаний исходных веществ и конечных продуктов); } H_{v,w} + v_{v,i} H_{i,w} - \text{сумма теплосодержаний активных пиролизных газов и расходуемых на их окисление компонентов; } \frac{nM_{CO}}{M_v} H_{CO,w} + \frac{mM_{H_2}}{2M_v} H_{H_2,w} - \text{теплосодержание продуктов реакции; } Q_{i,w}^C = \left[ H_{C,w} + v_{C,i} H_{i,w} - \frac{M_{CO}}{M_C} H_{CO,w} \right] - \text{тепловой эффект реакций с углеродом кокса - разность теплосодержаний начальных веществ и конечных продуктов; } Q_{i,w}^v, Q_{i,w}^C - \text{соответственно тепловые эффекты при реагировании единицы массы вдуваемого газа или единицы массы углерода прококсованного слоя ТЗП с соответствующими } i\text{-ми (CO}_2 \text{ и H}_2\text{O) химически активными компонентами набегающего потока при } T_w. \text{ Здесь } v_{v,1}, v_{v,2} \text{ согласно (2).}$$

В силу принятых обозначений соотношение (41) представляется в виде

$$\dot{q}_\lambda = \frac{\alpha}{C_p} (H_{e,e} - H_{e,w}) - \frac{\alpha}{C_p} \sum_i \frac{\{C_{i,w}\}}{v_{v,i}} Q_{i,w}^v - \frac{\alpha}{C_p} \frac{nM_{CO}}{M_v} \frac{H_{CO,w}}{v_{v,CO_2}} \{C_{CO_2,w}\} - \frac{\alpha}{C_p} \frac{nM_{H_2}}{M_v} \frac{H_{H_2,w}}{v_{v,H_2O}} \{C_{H_2O,w}\} + Z_w \times \left\{ \sum_i \frac{C_{i,w}}{v_{C,i}} Q_{i,w}^C - \frac{M_{CO}}{M_C} \frac{H_{CO,w}}{v_{C,CO_2}} C_{CO_2,w} - \frac{M_{H_2}}{M_C} \frac{H_{H_2,w}}{v_{C,H_2O}} C_{H_2O,w} \right\}. \quad (42)$$

Поскольку в приближении диффузионного режима справедливо

$$\left( \frac{\alpha}{C_p} \{C_{CO_2,w}\} - Z_w C_{CO_2,w} \right) = 0, \quad \left( \frac{\alpha}{C_p} \{C_{H_2O,w}\} - Z_w C_{H_2O,w} \right) = 0,$$

то уравнение (42) преобразуется в

$$\dot{q}_\lambda = \frac{\alpha}{C_p} (H_{e,e} - H_{e,w}) - \frac{\alpha}{C_p} \times \sum_i \frac{\{C_{i,w}\}}{v_{v,i}} Q_{i,w}^v + Z_w \sum_i \frac{C_{i,w}}{v_{C,i}} Q_{i,w}^C. \quad (43)$$

Используя (23), из (43) находим

$$\dot{q}_\lambda = \frac{\alpha}{C_p} \left[ H_{e,e} - H_{e,w} + \sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^v}{v_{v,i}} - \left( B + 1 + \frac{Z_w}{\alpha/C_p} \right) \sum_i \frac{C_{i,w} Q_{i,w}^v}{v_{v,i}} + \frac{Z_w}{\alpha/C_p} \sum_i \frac{C_{i,w} Q_{i,w}^C}{v_{C,i}} \right]. \quad (44)$$

Тогда, приравнявая правые части (44) и (22), получаем выражение для обобщенного коэффициента тепломассообмена в следующем виде:

$$\left( \frac{\alpha}{C_p} \right)_k = \frac{\alpha}{C_p} \left[ 1 + \frac{\sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^v}{v_{v,i}}}{H_{e,e} - H_{e,w}} - \frac{\left( 1 + B + \frac{Z_w}{\alpha/C_p} \right)}{H_{e,e} - H_{e,w}} \times \sum_i \frac{C_{i,w} Q_{i,w}^v}{v_{v,i}} + \frac{Z_w}{\alpha/C_p} \sum_i \frac{C_{i,w} Q_{i,w}^C}{v_{C,i}} \right]. \quad (45)$$

Из (44) следует, что влияние тепловых эффектов гомогенных реакций внутри пограничного слоя на тепловой поток в стенку  $\dot{q}_\lambda$  (т.е. внутрь ТЗП) эквивалентно учету теплопроводности этих реакций, проходящих вблизи стенки (при  $T_w$ ), т.е. фактически на поверхности прококсованного слоя.

Таким образом, решение задачи тепломассообмена в пограничном слое с учетом химических реакций окислительных компонентов с пиролизным вдуваемым газом и с материалом стенки поз-

волило получить соотношения для обобщенного коэффициента тепломассообмена  $\left(\frac{\alpha}{C_p}\right)_k$  (45).

Зависимость (44) по существу является граничным условием при решении сложной сопряженной задачи теплопроводности для нестационарного прогрева и разрушения теплозащитных материалов с учетом процессов термической деструкции с подвижными внешней и внутренней границами (задача Стефана).

Далее рассмотрим два предельных случая определения обобщенного коэффициента тепломассообмена при наличии различных режимов химического реагирования продуктов нагревающего потока в пограничном слое.

### ТЕПЛОМАССОБМЕН ПРИ ОТСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим случай вдува в пограничный слой инертного газа, т.е. при отсутствии вдува активных компонентов из ТЗП. В этом случае окислительные компоненты из нагревающего потока реагируют только с углеродом прококсованного слоя и тепловые эффекты имеют место лишь на поверхности.

Из (23) следует соотношение, определяющее расход/потери окисляющих компонентов в пограничном слое, т.е. на реакции с активным вдуваемым газом:

$$\{C_{i,w}\} = C_{i,e} \left[ \frac{C_{i,w}}{C_{i,e}} \left( 1 + B + \frac{Z_w}{\alpha/C_p} \right) - 1 \right]. \quad (46)$$

При отсутствии химических реакций в пограничном слое  $\{C_{i,w}\} = 0$ , и тогда из (46) следует

$$\frac{C_{i,w}}{C_{i,e}} = \left( 1 + B + \frac{Z_w}{\alpha/C_p} \right)^{-1}. \quad (47)$$

Подстановка соотношения (47) в (44) позволяет получить для случая отсутствия реакций в пограничном слое  $\dot{q}_\lambda$  в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{q}_\lambda &= \frac{\alpha}{C_p} \times \\ &\times \left[ H_{e,e} - H_{e,w} + \frac{1}{1 + \frac{\alpha/C_p}{Z_w} (1 + B)} \sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^C}{v_{C,i}} \right] = \\ &= \frac{\alpha}{C_p} \left[ H_{e,e} - H_{e,w} + \frac{B_{m,C} P_{\Sigma,w}^C}{1 + \frac{\alpha/C_p}{Z_w} (1 + B)} \right], \quad (48) \\ P_{\Sigma,w}^C &= \frac{\sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^C}{v_{C,i}}}{\sum_i \frac{C_{i,e}}{v_{C,i}}} = \frac{\sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^C}{v_{C,i}}}{B_{m,C}} = \frac{Q_\Sigma^C}{B_{m,C}}. \end{aligned}$$

Здесь  $P_{\Sigma,w}^C$  – суммарный тепловой эффект реакции материала стенки со всеми окислительными компонентами (при  $T_w$ );  $B_{m,C} = \sum_i \frac{C_{i,e}}{v_{C,i}}$  – окислительный потенциал в реакции  $i$ -х окислительных компонентов с углеродом коксового остатка;  $Q_\Sigma^C$  – суммарное количество тепла, выделяемого (поглощаемого) при диффузионном режиме реагирования для гетерогенных реакций.

Из (48) делением на разность энтальпий определяется обобщенный коэффициент тепломассообмена, учитывающий реакции в пограничном слое:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\alpha}{C_p}\right)_k &= \\ &= \frac{\alpha}{C_p} \left\{ 1 + \frac{B_{m,C} P_{\Sigma,w}^C}{\left[ 1 + \frac{\alpha/C_p}{Z_w} (1 + B) \right] (H_{e,e} - H_{e,w})} \right\} = \quad (49) \\ &= \frac{\alpha}{C_p} \left\{ 1 + \frac{Q_\Sigma^C}{\left[ 1 + \frac{\alpha/C_p}{Z_w} (1 + B) \right] (H_{e,e} - H_{e,w})} \right\}. \end{aligned}$$

В случае если осуществляется диффузионный режим разрушения материала стенки  $\left(\frac{\alpha/C_p}{Z_w} \rightarrow 0\right)$ , то, согласно (49), получаем

$$\begin{aligned} \dot{q}_\lambda &= \frac{\alpha}{C_p} [H_{e,e} - H_{e,w} + B_{m,C} P_{\Sigma,w}^C] = \\ &= \frac{\alpha}{C_p} [H_{e,e} - H_{e,w} + Q_\Sigma^C], \end{aligned}$$

а обобщенный коэффициент тепломассообмена (при отсутствии гомогенных химических реакций в пограничном слое) имеет вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\alpha}{C_p}\right)_k &= \frac{\alpha}{C_p} \left[ 1 + \frac{B_{m,C} P_{\Sigma,w}^C}{H_{e,e} - H_{e,w}} \right] = \\ &= \frac{\alpha}{C_p} \left[ 1 + \frac{Q_\Sigma^C}{H_{e,e} - H_{e,w}} \right] = \frac{\alpha}{C_p} K_{Q_C}. \quad (50) \end{aligned}$$

Отметим, в [7, 9] также показано, что тепловой поток в стенку при наличии химических реакций в пограничном слое определяется отношением теплового эффекта к перепаду энтальпий по толщине пограничного слоя.

### ТЕПЛОМАССОБМЕН ПРИ НАЛИЧИИ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ С ПОЛНЫМ РАСХОДОВАНИЕМ ОКИСЛЯЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

Если все окисляющие компоненты расходуются в процессе гомогенных реакций, то тепловой поток  $q_\lambda$  при диффузионном режиме реагирования вдуваемых газов с активными продуктами от

разложения ТЗП определяется с учетом  $C_{i,w} = 0$  [6]. Реагирование с углеродом кокса отсутствует, и тепловые эффекты имеют место только внутри пограничного слоя. Из уравнения (44) получаем

$$\begin{aligned} \dot{q}_\lambda &= \frac{\alpha}{C_p} \left( H_{e,e} - H_{e,w} + \sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^v}{v_{v,i}} \right) = \\ &= \frac{\alpha}{C_p} \left( H_{e,e} - H_{e,w} + B_{m,v} P_{\Sigma,w}^v \right), \\ P_{\Sigma,w}^v &= \frac{\sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^v}{v_{v,i}}}{\sum_i \frac{C_{i,e}}{v_{v,i}}} = \frac{\sum_i \frac{C_{i,e} Q_{i,w}^v}{v_{v,i}}}{B_{m,v}} = \frac{Q_\Sigma^v}{B_{m,v}}, \end{aligned}$$

где  $P_{\Sigma,w}^v$  – суммарный тепловой эффект реакций химически активных вдуваемых газов со всеми окислительными компонентами при  $T_w$ ;  $Q_\Sigma^v$  – количество тепла, выделяемого (поглощаемого) при диффузионном режиме реагирования для гомогенных реакций.

В данном случае суммарный коэффициент тепломассообмена выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\alpha}{C_p} \right)_k &= \frac{\alpha}{C_p} \left[ 1 + \frac{B_{m,v} P_{\Sigma,w}^v}{H_{e,e} - H_{e,w}} \right] = \\ &= \frac{\alpha}{C_p} \left[ 1 + \frac{Q_\Sigma^v}{H_{e,e} - H_{e,w}} \right] = \frac{\alpha}{C_p} K_Q, \end{aligned} \quad (51)$$

Соотношения (50), (51) отличаются между собой лишь тепловыми эффектами и окислительными потенциалами соответственно для гомогенных и гетерогенных реакций. Идентичность зависимостей в предельных случаях подтверждает вывод, что влияние тепловых эффектов внутри пограничного слоя идентично влиянию на границе теплозащитного покрытия (поверхности кокса).

### РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ОБОБЩЕННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОМАСОБМЕНА

Коэффициенты  $K_Q$ , определяющие влияние тепловых эффектов в пограничном слое на обобщенный коэффициент тепломассообмена, вычисляются согласно (50), (51). Оценки  $K_Q$  проведены для вдуваемого пиролизного газа, состоящего из  $\text{CH}_4$ . Окислительный потенциал для пиролизного газа оценивается величиной  $B_{m,v} = 0.0952$ , окислительный потенциал для углерода коксового остатка оценен  $B_{m,c} = 0.0713$  [6].

Учитывая, что теплоемкость продуктов нагревающего потока (продуктов сгорания твердых топлив) составляет  $C_p$  от 1.7 до 4 кДж/(кг К) [10], для оценок принято  $C_p = 2.0$  кДж/(кг К),  $\Delta H = C_p \Delta T$ .

Возможный перепад температур по толщине пограничного слоя при такой удельной теплоемкости лежит в диапазоне 250–2000 К.

Результаты расчетов  $K_Q$  представлены на рис. 3, 4.

Максимальный перепад температур (и энтальпий) по толщине пограничного слоя наблюдается в начальные моменты времени прогрева теплозащитного покрытия [2]. В этом случае вдувается максимальное количество активных пиролизных газов [5]. Окислительные компоненты из нагревающего потока практически полностью расходуются в пограничном слое, а потери тепла в силу гомогенных эндотермических реакций максимальны [6]. В рассматриваемом случае поправочный коэффициент  $K_Q$  лежит в диапазоне от 0.6 до 0.9 (рис. 4).

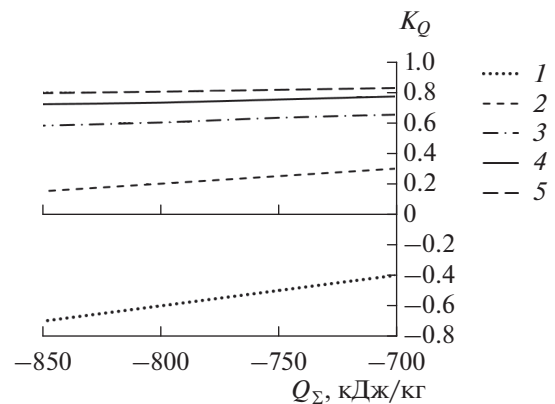


Рис. 3. Зависимости поправочного коэффициента  $K_Q$  от величины теплового эффекта  $Q_\Sigma$  для различных перепадов энтальпий по толщине пограничного слоя: 1 –  $\Delta H = 500$  кДж/кг, 2 – 1000, 3 – 2000, 4 – 3000, 5 – 4000.

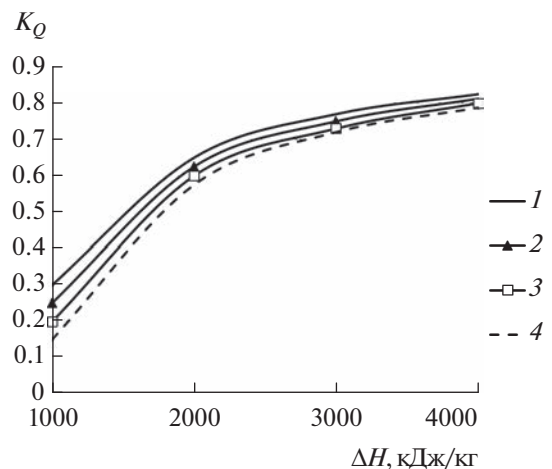


Рис. 4. Зависимости поправочного коэффициента  $K_Q$  от перепада энтальпий  $\Delta H$  по толщине пограничного слоя для различных величин теплового эффекта:  $Q_\Sigma = -700$  кДж/кг (1),  $-750$  (2),  $-800$  (3),  $-850$  (4).

По мере прогрева теплозащитного покрытия температура поверхности повышается и, соответственно, перепад температур и энтальпий по толщине пограничного слоя падает. Поправочный коэффициент почти линейно уменьшается (рис. 4) от 0.6 до ~0.2 (~40%), что удовлетворительно согласуется с результатами оценок в [4] (от –5% до 50%). В этот период влияние тепловых эффектов в пограничном слое на коэффициент теплообмена наиболее существенно.

Самое сильное влияние тепловых эффектов на коэффициент теплообмена (вплоть до отрицательных значений поправочного коэффициента и, следовательно, отрицательного теплового потока – поток от стенки) наблюдается при длительном прогреве теплозащитного покрытия, т.е. при небольших перепадах энтальпий по толщине пограничного слоя (рис. 3). Нужно только иметь в виду, что тогда расход вдуваемых активных газов (от поверхности прококсованного слоя) минимален и, следовательно, минимален и тепловой эффект от гомогенных реакций. Тепловой эффект от гетерогенных реакций приближается к максимуму.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод, выполнены оценки и показано существенное влияние тепловых эффектов химических реакций в пограничном слое на обобщенный коэффициент теплообмена.

Установлено, что влияние на обобщенный коэффициент теплообмена тепловых эффектов от гомогенных эндотермических реакций в пограничном слое идентично влиянию тепловых эффектов гетерогенных реакций на поверхности теплозащитного покрытия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками / Под ред. Зуева В.С. М.: Машиностроение, 1975. 224 с.
2. Губертов А.М., Миронов В.В., Борисов Д.М. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротеева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
3. 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.
4. Frank G., Pfitzner M. Investigation of the Heat Transfer Coefficient in a Transpiration Film Cooling with Chemical Reactions // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 113. P. 755.
5. Миронов В.В., Толкач М.А. Состав и свойства газообразных продуктов деструкции резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 747.
6. Миронов В.В., Толкач М.А., Тлевцев В.В. Тепловые эффекты и влияние гомогенных реакций в пограничном слое на гетерогенные реакции с углеродом прококсованного слоя теплозащитного покрытия // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 880.
7. Lees L. Convective Heat Transfer with Mass Addition and Chemical Reactions. In: Combustion and Propulsion. 3rd AGARD Colloquium. N.Y.: Pergamon Press, 1958.
8. Leontiev A., Saveliev A., Kichatov B., Kiverin A., Korshunov A., Sudakov V. Effect of Gaseous Coolant Temperature on the Transpiration Cooling for Porous Wall in the Supersonic Flow // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 142. P. 118433.
9. Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций: Сб. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 552 с.
10. Шишков А.А., Панин С.Д., Румянцев Б.В. Рабочие процессы в ракетных двигателях на твердом топливе. Спр. М.: Машиностроение, 1989. 240 с.
11. Linan A. The Asymptotic Structure of Counter Flow Diffusion Flames for Large Activation Energy // Acta Astronautica. 1974. V. 1. P. 1007.
12. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита / Под ред. Лыкова А.В. М.: Энергия, 1976. 392 с.
13. Волчков Э.П. Пристенные газовые завесы. Новосибирск: Наука, 1983. 240 с.
14. Жуков В.Т., Рыков Ю.Г., Феодоритова О.Б. Математическая модель течения многокомпонентной смеси газов с учетом возможности возникновения жидкой фазы. Препринт № 183. М.: ИПМ им. М.В. Келдыша, 2018. 36 с.
15. Крайнов А.Ю., Моисеева К.М. Конвективный теплоперенос и теплообмен. Учеб. пособ. Томск: СГТУ, 2017. 80 с.
16. Burke S.P., Schuman T.E. Diffusion Flames // Int. Eng. Chem. 1928. V. 20. № 10. P. 998.

УДК 621.352.6

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

© 2023 г. А. З. Жук, П. П. Иванов\*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023 г.

После доработки 26.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Определены термодинамические характеристики электрохимического процесса в твердооксидном топливном элементе с использованием физической модели, учитывающей внутреннюю конверсию метана. Эти характеристики могут быть полезным инструментом для исследования термодинамических циклов энергетических установок без физического расчета процессов в топливном элементе. В качестве исходных данных при их использовании служат коэффициент нагрузки и удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла.

DOI: 10.31857/S0040364423050216

### ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (SOFC) отличаются от других рядом преимуществ. В обзоре [1] отмечаются следующие характеристики:

– большая устойчивость к наличию в топливе соединений серы (например,  $H_2S$  и  $CO_2$ );

– не происходит отравления угарным газом, наоборот, он даже может служить топливом;

– высокая рабочая температура открывает широкий простор для создания гибридных установок, например, с использованием газовых турбин.

Последнее преимущество, если посмотреть с другой стороны, скорее, недостаток, гибридизация является мерой вынужденной, потому что в электрохимическом процессе не удастся достаточно полно преобразовать химическую энергию топлива в электроэнергию. Попутно генерируется тепло довольно высокого потенциала, которое и жалко, и вредно сбрасывать в окружающую среду.

Толерантность SOFC к примесям кардинально увеличивает для них спектр потенциальных топлив. Становятся приемлемыми как дешевый водород, получаемый с помощью паровой конверсии метана, так и синтез-газ, получаемый путем газификации твердого топлива.

В последнее время активно обсуждаются хорошие перспективы SOFC в рамках технологии power-to-gas (P2G) [2]. Суть данной технологии заключается в том, что в период избытка мощности в системе возобновляемая энергия используется для производства водорода с помощью электролиза воды или пара, и тем самым SOFC получают чистое топливо. Перспективы SOFC в более

широком плане, конечно же, связаны с возможностью работать на нормальном энергетическом топливе, хотя бы на природном газе.

Энергетическая установка с SOFC на природном газе (или, для простоты, на метане) может включать в себя реактор для паровой конверсии метана с использованием тепла, вырабатываемого топливным элементом. Такую синергетическую связь между электрохимическим процессом и процессом конверсии можно организовать непосредственно внутри топливного элемента. В этом случае можно считать, что топливный элемент работает на метане, хотя на границе анод–электролит в реакции окисления участвуют только водород и CO. Метан конвертируется внутри пористого анода в  $H_2$  и CO. Монооксид углерода частично сам участвует в электрохимическом процессе, частично генерирует водород в сдвиговой реакции с водой. Такие твердооксидные топливные элементы с внутренней конверсией метана являются предметом интенсивных экспериментальных и расчетных исследований [3–5].

В настоящей работе рассмотрены суммарные термодинамические характеристики твердооксидных топливных элементов изолированно от гибридных схем, в составе которых они находятся. Это позволяет дистанцироваться от большого спектра возможностей утилизации тепла и больше внимания уделить собственно характеристикам SOFC, особенно сравнительно внешней и внутренней конверсий метана.

Расчеты для топливного элемента проведены с помощью одномерной модели [6] процесса по направлению течения топлива в подводящем кана-

ле. В этой модели продольная задача описывается дифференциальными уравнениями относительно рабочей площади топливного элемента. Правые части уравнений зависят от решения поперечной задачи в направлении, перпендикулярном плоскостям контакта электролита с электродами. В качестве поперечной задачи использована модель мембранно-электродного узла из работ [7, 8] с небольшой модификацией в части решения краевой задачи. Набор исходных данных модели дополнен из работ [9–11]. В данной модели электрохимические процессы происходят в некотором объеме электрода, прилегающем к электролиту, а не концентрируются в плоскости интерфейса, что является математической абстракцией. Эта модель позволяет рассматривать реакцию окисления окиси углерода параллельно с реакцией окисления водорода, что немаловажно, если топливом является природный газ и в порах анода происходит внутренняя паровая конверсия метана. Предполагается, что топливный элемент имеет постоянную рабочую температуру, т.е. градиентами температуры в электродах, необходимых для вывода генерируемого тепла, можно пренебречь. Модель приведена в соответствии с экспериментом [12].

### 1. РАСЧЕТНАЯ СХЕМА

Схема топливного элемента как часть схемы гибридной энергетической установки показана на рис. 1. Она содержит все, что касается рабочих тел топливного элемента. Параметры рабочих тел — температура и расход (давление везде предполагается атмосферным), для заданного расхода метана 0.05 кг/с, коэффициента избытка окислителя 1.1, коэффициента использования топлива 0.9927, плотности тока 0.3 А/см<sup>2</sup> и рабочей температуры топливного элемента 1073 К в отмеченных точках схемы рис. 1 приведены в табл. 1.

Топливо (метан) поступает на схеме в точке 1. В точке 2 к нему примешивается пар в количестве в 100 раз меньше (в данном случае) необходимого для полной конверсии метана. Между позициями 3 и 5 смесь подогревается до рабочей температуры перед входом в анодное пространство. Воздух тоже подогревается до рабочей температуры на участке 10–11 перед входом в катодное пространство. Анодный и катодный газы из топливного элемента сливаются в точке 8. При

этом температура повышается до 1110 К из-за того, что топливо не было использовано полностью. Тепло от охлаждения газов до температуры окружающей среды на участке 8–9 идет на подготовку пара на участке 4–2 и на подогрев топливной смеси на 3–5 и воздуха на 10–11. Суммарные  $TQ$ -диаграммы для источников и стоков тепла с учетом четырех указанных на схеме рис. 1 теплообменных участков показаны на рис. 2. Выглядят они идеально — для всего диапазона тепловой мощности  $Q$  сдвиг диаграмм по температуре составляет величину чуть больше 35 (обычно принимаемый минимум для теплового расчета энергетических установок).

В тепловом балансе, иллюстрируемом  $TQ$ -диаграммами, не участвует тепло, генерируемое в SOFC. Это — отдельный потенциал для утилиза-

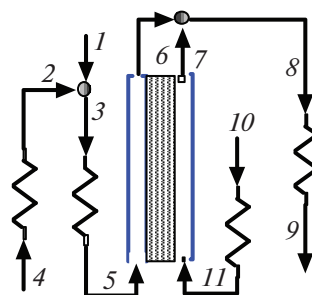


Рис. 1. Схема топливного элемента.

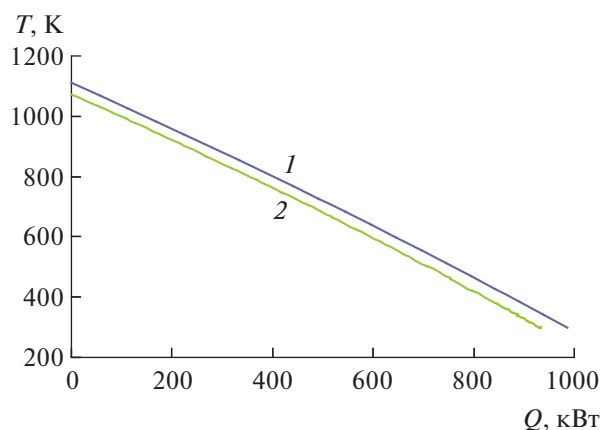


Рис. 2. Суммарные  $TQ$ -диаграммы для источников (1) и стоков (2) тепла для схемы на рис. 1.

Таблица 1. Температура и расход рабочих тел в меченых точках схемы на рис. 1

№	$T$ , К	$m$ , кг/с	№	$T$ , К	$m$ , кг/с
1	298.2	0.05	7	1073	0.7492
2	377.6	0.000619	8	1110	0.9963
3	299	0.05062	9	298.1	0.9963
4	298.2	0.000619	10	298.2	0.9457
5	1073	0.05062	11	1073	0.9457
6	1073	0.2471			



ционного блока. Электрическая мощность SOFC составляет 1931 кВт (0.77 от теплотворной способности метана). Тепловая мощность для получения в утилизационном блоке дополнительной электрической мощности – 518.8 кВт.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Суммарные термодинамические характеристики электрохимического процесса в топливном элементе, рассчитанном по схеме на рис. 1, можно определить следующим образом. Используемая расчетная модель [6] оперирует объектами типа рабочее тело, которые характеризуются расходом, температурой, давлением, энтальпией и энтропией:

$$W \equiv \{m, T, p, h, s\}.$$

Характеристики этих объектов заданы или определены расчетом на входе в SOFC и на выходе из него:  $W_5$  – для смеси метана и водяного пара на входе в анод;  $W_{11}$  – воздуха на входе в катод;  $W_6$  – анодного газа – остатка топлива в смеси с продуктами окисления;  $W_7$  – катодного газа – обедненного кислородом воздуха.

Законы сохранения массы и энергии с помощью этих характеристик записываются следующим образом:

$$W_6^m + W_7^m = W_5^m + W_{11}^m, \\ W_6^m W_6^h + W_7^m W_7^h + N_{FC} + Q_{FC} = W_5^m W_5^h + W_{11}^m W_{11}^h.$$

Здесь верхний индекс  $m$  обозначает расход,  $h$  – энтальпию;  $N_{FC}$ ,  $Q_{FC}$  – электрическая и тепловая мощности, генерируемые в топливном элементе.

Энтальпийный и энтропийный эффекты электрохимической реакции ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) и эффект по функции Гиббса  $\Delta G$  определяются в тех же терминах как:

$$\Delta H = W_6^m W_6^h + W_7^m W_7^h - W_5^m W_5^h - W_{11}^m W_{11}^h, \\ \Delta S = W_6^m W_6^s + W_7^m W_7^s - W_5^m W_5^s - W_{11}^m W_{11}^s, \\ \Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Имеет место тождество

$$\Delta H = N_{FC} + Q_{FC}. \quad (1)$$

Так как величина электрической мощности известна из расчета, формула (1) используется для определения тепловой мощности.

Коэффициент  $\eta_T$ , определяющий экзо- или эндотермический характер реакции, определяется по формуле

$$\eta_T = 1 - \frac{Q_{FC}}{\Delta H}.$$

Его называют обычно термодинамическим или идеальным термическим КПД, имея в виду ситуацию, когда характер реакции экзотермический,  $\Delta G = N_{FC}$  и формулу для  $\eta_T$  можно представить в виде

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}. \quad (2)$$

Электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической реакции  $E_0$  определяется выражением

$$E_0 = \frac{-\Delta G}{4FM_{O_2}},$$

где  $M_{O_2}$  – мольный расход кислорода через мембрану.

Коэффициент нагрузки рассчитывается по формуле

$$k = -N_{FC} / \Delta G. \quad (3)$$

По коэффициенту нагрузки определяется среднее рабочее напряжение ячейки:

$$V_c = kE_0.$$

Важной характеристикой совершенства топливного элемента является удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла:

$$R_{MEA} = \frac{E_0(1-k)}{i_c}. \quad (4)$$

При расчете параметров топливного элемента его величина находится по заданному значению плотности тока  $i_c$ . В последнее время в экспериментальных работах  $R_{MEA}$  публикуется как достижение (чем меньше, тем лучше). Пользуясь экспериментальным значением  $R_{MEA}$ , можно на основе термодинамики без модельного расчета для топливного элемента получить достижимую плотность тока  $i_c$  и далее рабочую площадь топливного элемента:

$$A = \frac{N_{FC}}{i_c V_c}. \quad (5)$$

Определенные в данном разделе термодинамические характеристики электрохимического процесса для расчетного режима, параметры рабочих тел в котором представлены в табл. 1, приведены в первой строке табл. 2.

Результаты расчетов показывают, что вариация плотности тока почти не влияет на такие термодинамические характеристики, как  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\eta_T$  и  $E_0$ , и сильно влияет на остальные из табл. 2 (табл. 3). Влияние плотности тока на электрическую и тепловую мощности вполне логично – чем меньше плотность тока, тем больше первая и меньше вторая. Но, согласно формуле (5), происходит это за счет увеличения рабочей площади топливного элемента, т.е. имеет место типичная

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики электрохимического процесса в расчетном режиме для плотности тока  $i_c = 0.3 \text{ A/cm}^2$ 

$N_{FC}$	$Q_{FC}$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\eta_T$	$E_0$	$k$	$V_c$	$R_{MEA}$
1931	518.8	2450	2399	0.979	1.012	0.8052	0.8261	0.6573
1926	1176	3102	2190	0.7061	0.9242	0.8794	0.8227	0.3715
1039	-90	948.8	1353	1.426	1.133	0.7676	0.8618	0.878

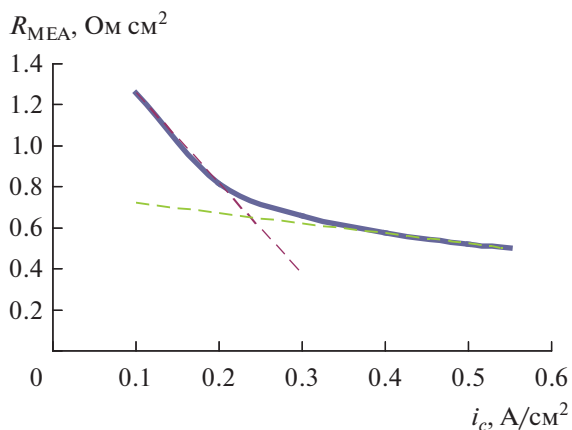
**Таблица 3.** Зависимость термодинамических характеристик электрохимического процесса от плотности тока

$i_c$	$N_{FC}$	$Q_{FC}$	$k$	$R_{MEA}$
0.1	2101	348.9	0.876	1.255
0.2	2013	437.9	0.839	0.8148
0.3	1931	518.8	0.8052	0.6573
0.4	1852	598.3	0.7727	0.5749
0.5	1775	675.2	0.7418	0.522
0.55	1737	709	0.7273	0.5011

инженерная задача – увеличение полезного эффекта достигается ростом затрат. Обычно в этой тенденции просматривается оптимум. Его легко заметить на кривой зависимости  $R_{MEA}(i_c)$  на рис. 3. Видно, что при снижении плотности тока  $R_{MEA}$  сначала растет медленно, потом начинается рост с большой интенсивностью. С помощью касательных к крайним участкам кривой довольно просто найти границу между этими двумя участками кривой. Зависимость  $k$  от плотности тока линейная:  $k = -0.3292i_c + 0.9061$ .

### 3. СОСТАВ ТОПЛИВА НА ВХОДЕ В SOFC

Ситуация с топливом, промоделированная выше, когда метан смешивается с незначительным количеством пара и нагревается до рабочей темпе-

**Рис. 3.** Зависимость удельного поверхностного сопротивления мембранно-электродного узла от плотности тока; штриховые прямые – касательные к крайним участкам кривой.

ратуры SOFC, является сильно идеализированной, потому что равновесный нагрев метана приводит к неприемлемому выпадению сажи. Единственным оправданием такого подхода является необходимость использования катализатора для проведения реакции конверсии метана, что является намерением на сохранение неизменного состава метана при быстром нагреве без катализатора.

Однако альтернативную ситуацию тоже надо рассмотреть: равновесный состав на входе в SOFC. Оказывается, равновесный состав без выпадения сажи возможен только при почти полной паровой конверсии метана, т.е. при внешней конверсии метана в отличие от внутренней, имевшей место в предыдущем анализе.

Таким образом, второй расчетный режим, рассмотренный в настоящей работе, это режим с внешней конверсией метана. Расчетная схема на рис. 1 остается неизменной. Необходимые параметры рабочих тел также не меняются, см. табл. 1, кроме расхода воды, который теперь равен  $0.0619 \text{ кг/с}$ . Но при этом весь эндотермический процесс паровой конверсии метана происходит на участке 3–5 схемы до входа в SOFC. Источником дополнительного тепла служит возросший расход выхлопных газов на участке 8–9. Но этого недостаточно для согласования  $TQ$ -диаграмм источников и стоков тепла – приходится использовать тепло, генерируемое в топливном элементе (в отличие от предыдущего случая с внутренней конверсией). Поэтому  $TQ$ -диаграмма в этом случае (рис. 4) сильно отличается от предыдущего расчета (рис. 2).

Самые интересные выводы можно получить из сравнения термодинамических характеристик режимов с внутренней и внешней конверсией метана, для удобства они совмещены в табл. 2 в первой и второй строках соответственно. Прежде всего, кажется удивительным тот факт, что электрическая мощность практически не изменилась, что, имея в виду постоянство расхода метана, говорит об одинаковой эффективности преобразования химической энергии топлива в электричество. А вот тепла генерируется больше в два раза. Правда, большая часть ( $0.6763$ ) от этого количества используется для конверсии метана на участке 3–5, и для получения энергии в утилизационном блоке остается только  $380.7 \text{ кВт}$ , что меньше, чем в первом варианте с внутренней конверсией.

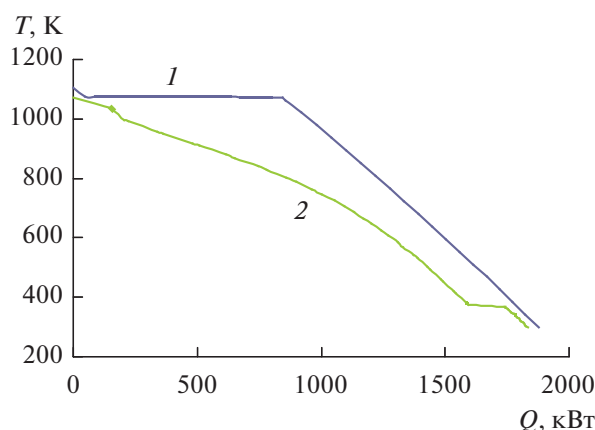


Рис. 4. Суммарные  $TQ$ -диаграммы для источников (1) и стоков (2) тепла для схемы на рис. 1 с внешней конверсией метана.

Тот факт, что вариант с внутренней конверсией обеспечивает меньшее значение  $Q_{FC}/N_{FC}$  по сравнению с внешней конверсией, говорит о снижении экзотермичности процесса, и коэффициент  $\eta_T$  топливного элемента приближается к единице, что сразу обращает на себя внимание. Оказывается, это не самая удивительная цифра. Добавим в табл. 1 третий вариант – с внутренней конверсией, но коэффициент использования топлива пусть будет равен 0.5. Для гибридной энергетической установки такой вариант может быть вполне осмысленным. И вот в этом случае  $Q_{FC}$  имеет отрицательное значение, а коэффициент  $\eta_T$  больше единицы. И то, и другое говорит об эндотермическом характере реакции.

Это тот редкий случай, когда термин “термодинамический КПД”, принятый в электрохимии для обозначения коэффициента  $\eta_T$  по формуле (2), представляется неудачным. Обычно термодинамический КПД в энергетике определяет уменьшение полезной энергии по сравнению с располагаемой вследствие ухода тепла. А здесь электрохимическая реакция идет не с выделением тепла, а с его поглощением. Подобная ситуация уже встречалась в предыдущей работе [13].

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ С ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АППРОКСИМИРОВАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В разделе 1 настоящей работы показано, как с помощью модельного расчета SOFC можно получить суммарные термодинамические характеристики электрохимического процесса в топливном

элементе, которые необходимы для расчета эффективности преобразования энергии в установке, содержащей SOFC в качестве генерирующего элемента. Когда в подобном расчете речь идет о газовой турбине, никогда не проводятся каждый раз сложные газодинамические расчеты течения газа между лопатками турбины, а используются статистические, полученные из эксперимента значения таких термодинамических характеристик, как адиабатический КПД расширения газа в турбине и удельная мощность на единицу расхода воздуха. В случае SOFC статистика пока отсутствует, но можно пользоваться аппроксимацией термодинамических характеристик, полученных расчетным путем. Ключевыми характеристиками в этом плане являются коэффициент нагрузки  $k$  и удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла  $R_{MEA}$ . По заданному значению коэффициента нагрузки  $k$ , рассчитанным термодинамическим характеристикам  $\Delta H$  и  $\Delta G$  можно, не проводя модельного расчета SOFC, из формул (1), (3) получить значения электрической и тепловой мощности:

$$N_{FC} = -k\Delta G, \quad Q_{FC} = \Delta H - N_{FC},$$

а по заданному значению удельного поверхностного сопротивления можно из формулы (4) получить и плотность тока

$$i_c = \frac{E_0(1-k)}{R_{MEA}}.$$

Как отмечалось в разделе 2, в системе расчетов топливного элемента с внутренней конверсией коэффициент нагрузки  $k$  аппроксимируется линейной функцией плотности тока –  $k = -0.3292i_c + 0.9061$ , и можно найти приблизительно оптимальное значение удельного поверхностного сопротивления  $R_{MEA}$ . Значение  $R_{MEA}$ , как минимальное достигнутое значение, публикуется в последнее время во всех экспериментальных работах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты для твердооксидного топливного элемента с помощью одномерной модели процесса по направлению течения топлива в подводящем канале, в рамках которой решается поперечная краевая задача о протекании тока через электроды и электролит и диффузии компонентов горючего и окислителя через пористые электроды. На аноде диффузия усложняется за счет химических реакций паровой конверсии метана и сдвиговой реакции окиси углерода с паром. Определены суммарные термодинамические характеристики электрохимического процесса в топливном элементе.

Рассмотрены предельные варианты локализации процесса паровой конверсии метана – внутренняя конверсия в объеме пористого анода и внешняя конверсия в теплообменнике перед топливным элементом. Показано, что в первом случае в режиме, когда коэффициент использования топлива меньше единицы, процесс в топливном элементе носит эндотермический характер, что указывает на то, что конверсия метана идет интенсивнее реакции электрохимического окисления.

Расчеты для предельного варианта с внутренней конверсией показывают, что для обеспечения протекания в порах анода равновесной реакции паровой конверсии метана без образования сажи достаточно иметь в начальном составе метана водяной пар в количестве 1% от необходимого для полной конверсии метана. Возможность создания такого состава при рабочей температуре топливного элемента является самым сильным предположением, использованным в работе.

Термодинамические характеристики топливного элемента могут быть полезным инструментом для исследования термодинамических циклов энергетических установок без проведения сложного расчета для процессов в топливном элементе. В разделе 2 настоящей работы показано, как с помощью модельного расчета для топливного элемента при заданной плотности тока  $i_c$  можно определить зависимость таких термодинамических параметров, как термодинамический КПД электрохимической реакции  $\eta_T$ , ЭДС электрохимической реакции  $E_0$ , коэффициент нагрузки  $k$ , среднее рабочее напряжение ячейки  $V_c$  и удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла  $R_{MEA}$  от энтальпийного и энтропийного эффектов электрохимической реакции  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Если же принять значения коэффициента нагрузки и удельного поверхностного сопротивления мембранно-электродного узла в качестве исходных на основе статистики расчетных и экспериментальных данных, то для определения электрической и тепловой мощности и плотности тока топливного элемента достаточно иметь термодинамические параметры  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Chan S.H., Li G., Hob H.K., Li J., Feng Z. A Review of Integration Strategies for Solid Oxide Fuel Cells // Journal of Power Sources. 2010. V. 195. P. 685.
2. Glenk G., Reichelstein S. Reversible Power-to-gas Systems for Energy Conversion and Storage // Nature Commun. 2022. V. 13. 2010.
3. Elharati M.A., Dewa M., Bkour Q., Hussain A.M., Miura Y., Dong S., Fukuyama Y., Dale N., Marin-Flores O.G., Ha S. Internal Reforming SOFC System Operating under Direct Ethanol Feed Condition // Energy Technology. 2020. V. 8. № 9. 2000350.
4. Singh P., Hu B. Advanced Anode for Internal Reforming and Thermal Management in Solid Oxide Fuel Cells. Final Report, DE-FE-0031182. University of Connecticut, 2020.
5. Dokmaingam P., Irvine J.T.S., Assabumrungrat S., Charojrochkul S., Laosiripojana N. Modeling of IT-SOFC with Indirect Internal Reforming Operation Fueled by Methane: Effect of Oxygen Adding as Autothermal Reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 13271.
6. Иванов П.П. Термодинамическое моделирование энергетических установок с твердооксидным топливным элементом // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 627.
7. Hussain M.M., Li X., Dincer I. Mathematical Modeling of Planar Solid Oxide Fuel Cells // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 1012.
8. Hussain M.M., Li X., Dincer I. A General Electrolyte-electrode-assembly Model for the Performance Characteristics of Planar Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 916.
9. Zhu H., Kee R.J., Janardhanan V.M. et al. Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A2427.
10. Suwanwarangkul R., Croiset E., Entchev E. et al. Experimental and Modeling Study of Solid Oxide Fuel Cell Operating with Syngas Fuel // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 308.
11. Sunde S. Simulations of Composite Electrodes in Fuel Cells // J. Electroceramics. 2000. V. 5(2). P. 153.
12. Jiang Y., Virkar A.V. Fuel Composition and Diluent Effect on Gas Transport and Performance of Anode-Supported SOFCs // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A942.
13. Жук А.З., Иванов П.П., Киселева Е.А. Моделирование электрохимического преобразования химической энергии биотоплива в электричество // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 300.

УДК 536.7

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЦИРКОНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2023 г. К. В. Хищенко<sup>1, 2, 3, \*</sup><sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия<sup>3</sup>Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

\*E-mail: konst@ihed.ras.ru

Поступило в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 31.08.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

Работа посвящена описанию термодинамических свойств циркония в области высоких давлений. Имеющиеся данные экспериментов по изотермическому и ударному сжатию этого металла обобщены в форме простой модели, которая задает функцию давления от удельного объема и удельной внутренней энергии. Представлены результаты расчетов термодинамических характеристик объемно-центрированной кубической кристаллической фазы и расплава циркония в сравнении с имеющимися экспериментальными данными в изученном диапазоне термодинамических параметров. Полученное уравнение состояния может быть использовано в численном моделировании адиабатических процессов при высокой концентрации энергии.

DOI: 10.31857/S0040364423050071

## ВВЕДЕНИЕ

Решение задач численного моделирования гидродинамики нестационарных процессов в условиях высоких плотностей энергии требует установления функциональной взаимосвязи термодинамических параметров состояния среды, входящих в решаемую систему уравнений, в широкой области изменения этих параметров [1–3]. В частности, при моделировании адиабатических процессов для замыкания системы уравнений движения необходимо знать уравнение состояния, связывающее внутреннюю энергию, объем и давление [4–10]. Конечно, при этом достаточно было бы знать каноническое уравнение состояния, например, в виде функции внутренней энергии от объема и энтропии [11], поскольку из этой функции можно найти также и функцию давления от объема и энтропии. Но первый вариант уравнения состояния включает в себя только такие термодинамические параметры (внутреннюю энергию, объем и давление), которые могут быть определены по данным ударно-волновых экспериментов традиционными методами [12–15].

Цирконий, как и остальные элементы группы IV (подгруппа титана), является тугоплавким металлом. Он характеризуется низким значением эффективного сечения поглощения тепловых нейтронов, поэтому используется для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Знание уравнения состояния этого металла при высоких давлениях и температурах необходимо для численного моделирования различных про-

цессов в веществе при высокой концентрации энергии [16–18].

Необходимость учета взаимодействия между частицами в области сильной неидеальности среды чрезвычайно затрудняет построение теоретических моделей уравнений состояния вещества в широком диапазоне термодинамических параметров методами статистической физики [19]. Известны примеры применения полуэмпирического подхода для получения уравнения состояния циркония при высоких давлениях и температурах [20–22]. В этих случаях выражения для термодинамического потенциала формулировались, исходя из теоретических представлений, а для определения значений коэффициентов в этих выражениях привлекались экспериментальные данные, имевшиеся в рассматриваемой области состояний.

В настоящей работе для описания термодинамических свойств циркония при высоких давлениях, достигаемых в ударно-волновых экспериментах, используется выражение аналитической функции давления  $P$  от удельного объема  $V = 1/\rho$  ( $\rho$  – плотность) и удельной внутренней энергии  $E$  из полуэмпирической модели [23], которая ранее применялась для других материалов, в том числе металлов [24–26]. Результаты расчетов по новому уравнению состояния для объемно-центрированной кубической кристаллической фазы и расплава циркония представлены в сравнении с имеющимися данными экспериментов по изотермическому и ударному сжатию этого металла.

### МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В используемой модели давление в веществе складывается из двух частей, первая из которых  $P_c$  соответствует холодному веществу при нулевой абсолютной температуре ( $T = 0$ ), а вторая – тепловому вкладу в давление:

$$P(V, E) = P_c(V) + \frac{\Gamma(V, E)}{V} [E - E_c(V)]. \quad (1)$$

Здесь функция  $E_c(V)$  задает часть внутренней энергии на изотерме  $T = 0$  (на холодной кривой):

$$E_c(V) = \frac{V_{0c} B_{0c}}{mn} \left( \frac{n\zeta^m - m\zeta^n}{m-n} + 1 \right), \quad (2)$$

где  $\zeta = V_{0c}/V$ ;  $V_{0c}$  и  $B_{0c}$  – удельный объем и модуль объемного сжатия при  $T = 0$  и  $P = 0$ ;  $m$  и  $n$  – константы;  $P_c(V) = -dE_c/dV$ . Коэффициент  $\Gamma$  в (1) определяет отношение тепловой части давления к тепловой части плотности внутренней энергии, задается в виде функции [23–27]

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + \sigma^{-2/3} [E - E_c(V)]/E_a}, \quad (3)$$

где  $\sigma = V_0/V$  – степень сжатия;  $V_0$  – удельный объем при нормальных условиях ( $P = P_0$ ,  $E = E_0$ );  $\gamma_c$  – коэффициент Грюнайзена  $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$  при  $T = 0$ ,

$$\gamma_c(V) = 2/3 + (\gamma_{0c} - 2/3) \frac{\delta_n + \ln^2 \sigma_m}{\delta_n + \ln^2(\sigma/\sigma_m)}, \quad (4)$$

$$\gamma_{0c} = \gamma_i + (\gamma_0 - \gamma_i) \left[ 1 + \frac{E_0 - E_c(V_0)}{E_a} \right]^2, \quad (5)$$

$\gamma_0$  – коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях;  $\delta_n$ ,  $\sigma_m$ ,  $\gamma_i$  и  $E_a$  – константы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ЦИРКОНИЯ

В рамках модели (1)–(5) обобщение экспериментальных данных, имеющих для циркония, произведено в области состояний объемно-центрированной кубической кристаллической ( $\beta$ ) фазы и расплава при высоких давлениях. При атмосферном давлении  $\beta$ -фаза этого металла наблюдается при температуре выше 1136 К [28, 29], а при комнатной температуре – при давлениях выше  $30 \pm 2$  [30], 33 [31] или 35 ГПа [32, 33] вплоть до максимального достигнутого в эксперименте давления.

Ударная сжимаемость циркония исследована при помощи традиционных взрывных систем до 140 ГПа [34–38]. Специальные взрывные устройства позволили получить более высокие давления около 330 ГПа [35].

Далее представлены результаты расчета термодинамических характеристик циркония на основе модели (1)–(5), которые сопоставляются с неко-

торыми имеющимися экспериментальными данными (рис. 1–3).

Ударная адиабата определялась путем решения системы, состоящей из уравнения  $E = E(P, V)$  по (1)–(5) и закона сохранения энергии во фронте ударной волны [1]

$$E = E_0 + \frac{1}{2}(P + P_0)(V_{00} - V), \quad (6)$$

где величины  $E_0$ ,  $P_0$  и  $V_{00}$  характеризуют исходное состояние вещества перед фронтом, а  $E$ ,  $P$  и  $V$  –

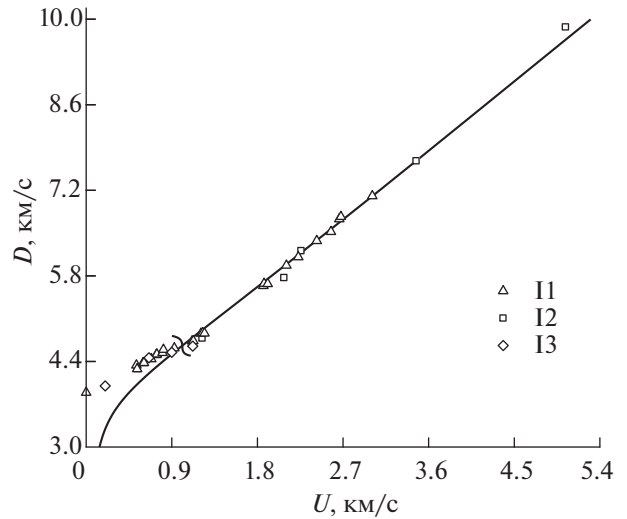


Рис. 1. Волновая скорость в зависимости от массовой скорости на ударной адиабате циркония: сплошная линия – результат расчета по представленному уравнению состояния; маркеры – экспериментальные данные (I1 – [34, 36, 37], I2 – [35], I3 – [38]); волнистая линия – примерное положение нижней границы области  $\beta$ -фазы при ударном сжатии.

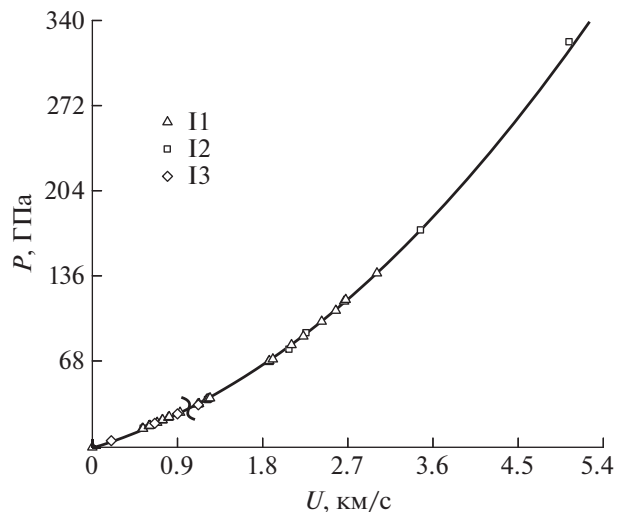
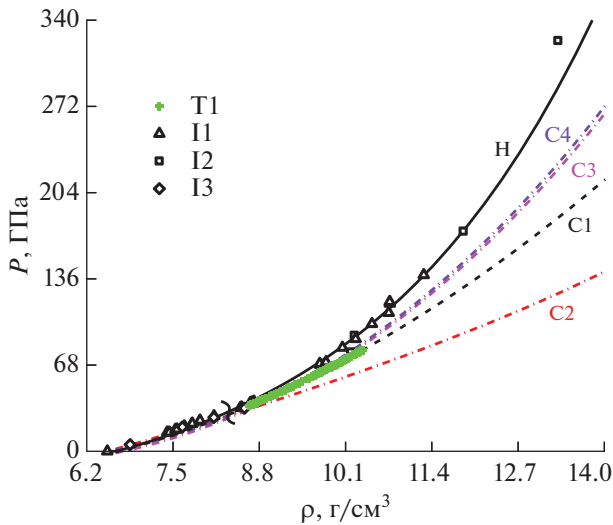


Рис. 2. Давление в зависимости от массовой скорости на ударной адиабате циркония: обозначения аналогичны рис. 1.





**Рис. 3.** Давление в зависимости от плотности при изотермическом и ударном сжатии циркония: сплошная и штриховая линии — результаты расчета ударной адиабаты (H) и холодной кривой (C1) по представленному уравнению состояния; штрихпунктирные линии — аппроксимации холодной кривой из других уравнений состояния (C2 — [20], C3 — [21], C4 — [22]); маркеры — данные экспериментов по сжатию образцов при постоянной комнатной температуре (T1 — [33]) и в ударных волнах (I1 — [34, 36, 37], I2 — [35], I3 — [38]); волнистая линия — примерное положение нижней границы области  $\beta$ -фазы при ударном нагружении.

состояние ударно-сжатого вещества за фронтом этой волны. Скорости фронта (волновая скорость) и вещества за фронтом (массовая скорость) находились из законов сохранения массы и импульса [1] в системе отсчета, в которой вещество перед фронтом покоится:

$$D = V_{00} \sqrt{\frac{P - P_0}{V_{00} - V}}, \quad U = \sqrt{(P - P_0)(V_{00} - V)}. \quad (7)$$

При расчете ударной адиабаты циркония в уравнениях (6) и (7) исходный удельный объем вещества  $V_{00} = 1/\rho_{00}$  (где  $\rho_{00}$  — исходная плотность образцов) задавался из условия  $\rho_{00} = 6.51 \text{ г/см}^3$ . Исходная удельная внутренняя энергия вещества определялась по уравнению состояния при нормальных условиях:  $E_0 = E(P_0, V_0)$ .

Рис. 1–3 иллюстрируют неплохое согласие результатов расчетов по представленному уравнению состояния с данными по изотермическому [33] и ударному [34–38] сжатию от 34 ГПа до максимального достигнутого в экспериментах давления. На рис. 3 для сравнения также показаны расчетные холодные кривые по другим уравнениям состояния [20–22], в которых аппроксимационная зависимость внутренней энергии от плотности отличается от выражения (2).

Параметры уравнения состояния циркония по модели (1)–(5) были выбраны с учетом требования

оптимального описания имеющихся экспериментальных данных в области высоких давлений:  $V_0 = 0.1506 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{0c} = 0.1497 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $B_{0c} = 92.8485 \text{ ГПа}$ ,  $m = 0.53$ ,  $n = 0.54$ ,  $\sigma_m = 0.9$ ,  $\delta_n = 4$ ,  $\gamma_{0c} = 1.26$ ,  $\gamma_i = 0.45$ ,  $E_a = 32 \text{ кДж/г}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенное уравнение состояния циркония обобщает имеющиеся экспериментальные данные для этого металла в области объемно-центрированной кубической кристаллической фазы и расплава при высоких давлениях. Полученная аналитическая функция давления от удельного объема и удельной внутренней энергии может быть использована в численном моделировании адиабатических процессов в цирконии при интенсивных импульсных воздействиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00713, <https://rscf.ru/project/19-19-00713/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
2. Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1988.
3. Ломоносов И.В., Фортвова С.В. Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
4. Бушман А.В., Короткова Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Е. Расчет режимов генерации плотной плазмы металлов при нерегулярном столкновении сильных ударных волн // ТВТ. 1985. Т. 23. № 6. С. 1193.
5. Ни А.Л., Сугак С.Г., Фортвов В.Е. Квазиодномерный анализ и численное моделирование устойчивости стационарных ударных волн в средах с произвольным уравнением состояния // ТВТ. 1986. Т. 24. № 3. С. 564.
6. Fortov V.E., Kim V.V., Lomonosov I.V., Matveichev A.V., Ostriak A.V. Numerical Modeling of Hypervelocity Impacts // Int. J. Impact Eng. 2006. V. 33. № 1–12. P. 244.
7. Povarnitsyn M.E., Khishchenko K.V., Levashov P.R. Hypervelocity Impact Modeling with Different Equations of State // Int. J. Impact Eng. 2006. V. 33. № 1–12. P. 625.
8. Абросимов С.А., Бажулин А.П., Воронов В.В., Красюк И.К., Пашинин П.П., Семенов А.Ю., Стучебрюхов И.А., Хищенко К.В., Черномырдин В.И. Исследование механических свойств алюминия, сплава АМг6М и полиметилметакрилата при высоких скоростях деформирования под действием лазерного излучения пикосекундной длительности // ДАН. 2012. Т. 442. № 6. С. 752.
9. Rososhek A., Efimov S., Nitishinski M., Yanuka D., Tewari S.V., Gurovich V.Tz., Khishchenko K., Krasik Ya.E. Spherical Wire Arrays Electrical Explosion in Water and Glycerol // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. № 12. P. 122705.



10. *Pопова Т.В., Мейер А.Е., Хищенко К.В.* Evolution of Shock Compression Pulses in Polymethylmethacrylate and Aluminum // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. № 23. P. 235902.
11. *Бушман А.В., Фортвов В.Е., Шарипджанов И.И.* Уравнение состояния металлов в широком диапазоне параметров // *ТВТ.* 1977. Т. 15. № 5. С. 1095.
12. *Фортвов В.Е., Ломакин Б.Н.* Интерполяционное уравнение состояния вольфрама // *ТВТ.* 1972. Т. 10. № 5. С. 1118.
13. *Бушман А.В., Ефремов В.П., Ломоносов И.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.* Ударная сжимаемость и уравнение состояния углепластика при высоких плотностях энергии // *ТВТ.* 1990. Т. 28. № 6. С. 1232.
14. *Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутолов Ю.Н., Фортвов В.Е., Хищенко К.В.* Ударная сжимаемость и уравнение состояния полиимиды // *Письма в ЖЭТФ.* 1993. Т. 58. № 8. С. 640.
15. *Kanel G.I., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Utkin A.V., Razorenov S.V., Lomonosov I.V., Mehlhorn T., Asay J.R., Chhabildas L.C.* Thin Foil Acceleration Method for Measuring the Unloading Isentropes of Shock-compressed Matter // *AIP Conf. Proc.* 2000. V. 505. P. 1179.
16. *Карпунин В.Т., Маликов М.М., Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Гололобова О.А., Стриканов Д.А.* Образование полых микро- и наноструктур диоксида циркония при лазерной абляции металла в жидкости // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 1. С. 98.
17. *Мелихов О.И., Мелихов В.И., Ртищев Н.А., Тарасов А.Е.* Численное моделирование процесса выделения водорода при взаимодействии расплава циркония с водой // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 4. С. 553.
18. *Молодец А.М., Гольшев А.А., Шахрай Д.В., Ковалёв Д.Ю.* Откольная прочность ударно-разогретого циркония и фазовая диаграмма в области существования его полиморфных модификаций высокого давления // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 1. С. 59.
19. *Бушман А.В., Фортвов В.Е.* Модели уравнения состояния вещества // *УФН.* 1983. Т. 140. № 2. С. 177.
20. *Кормер С.Б., Урлин В.Д.* Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений // *Докл. АН СССР.* 1960. Т. 131. № 3. С. 542.
21. *Lomonosov I.V., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Levashov P.R.* Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Metals at High Pressures, High Temperatures // *AIP Conf. Proc.* 2002. V. 620. P. 111.
22. *Khishchenko K.V.* Equation of State and Phase Transformations of Zirconium in Shock Waves // *31st Int. Symp. on Shock Waves 1. ISSW 2017 / Eds. Sasoh A., Aoki T., Katayama M.* Springer Cham, 2019. P. 987.
23. *Хищенко К.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутолов Ю.Н.* Динамическая сжимаемость, адiabаты разгрузки и уравнение состояния стилибена при высоких плотностях энергии // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. № 2. С. 57.
24. *Khishchenko K.V.* Equation of State of Hafnium at High Pressures in Shock Waves // *Phys. Wave Phenom.* 2023. V. 31. № 2. P. 123.
25. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Tantalum at High Pressures in Waves of Shock Compression and Isentropic Expansion // *Phys. Wave Phenom.* 2023. V. 31. № 4. P. 273.
26. *Хищенко К.В.* Уравнение состояния алюминия при высоких давлениях // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 3. С. 477.
27. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Bismuth at High Energy Densities // *Energies.* 2022. V. 15. № 19. P. 7067.
28. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
29. *Young D.A.* Phase Diagrams of the Elements. Berkeley: Univ. of California Press, 1991.
30. *Xia H., Duclos S.J., Ruoff A.L., Vohra Y.K.* New High-pressure Phase Transition in Zirconium Metal // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 64. № 2. P. 204.
31. *Akahama Y., Kobayashi M., Kawamura H.* Studies on Pressure-induced Phase Transition in Zirconium // *High Pressure Res.* 1992. V. 10. № 5–6. P. 711.
32. *Anzellini S., Bottin F., Bouchet J., Dewaele A.* Phase Transitions and Equation of State of Zirconium under High Pressure // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. № 18. P. 184105.
33. *O'Bannon III E.F., Söderlind P., Sneed D., Lipp M.J., Cynn H., Smith J.S., Park C., Jenei Zs.* High Pressure Stability of  $\beta$ -Zr: No Evidence for Isostructural Phase Transitions // *High Pressure Res.* 2021. V. 41. № 3. P. 247.
34. *Walsh J.M., Rice M.H., McQueen R.G., Yarger F.L.* Shock-wave Compressions of Twenty-seven Metals. Equations of State of Metals // *Phys. Rev.* 1957. V. 108. № 2. P. 196.
35. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П.* Влияние электронной структуры на сжимаемость металлов при высоких давлениях // *ЖЭТФ.* 1967. Т. 53. № 6. С. 1967.
36. *McQueen R.G., Marsh S.P., Taylor J.W. et al.* The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies // *High Velocity Impact Phenomena / Ed. Kinslow R.* N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 293.
37. *LASL Shock Hugoniot Data / Ed. Marsh S.P.* Berkeley: Univ. of California Press, 1980.
38. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П., Дынин Е.А., Трунин Р.Ф., Чекин Б.С.* Ударные адиabаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности // *ПМТФ.* 1981. № 2. С. 3.

УДК 532.614

## СМАЧИВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ЖИДКИМИ ОКСИДАМИ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2023 г. М. П. Дохов\*

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, г. Нальчик, Россия

\*E-mail: teuva.ella@mail.ru

Поступило в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принято к публикации 11.05.2023 г.

С использованием имеющихся в литературе экспериментальных данных о краевых углах смачивания некоторых тугоплавких металлов расплавами оксидов выполнены расчеты их межфазных значений при определенных температурах. В связи с тем, что поверхностные энергии твердых металлов измерены при температурах, отличных от их температур плавления, эти значения приведены к температурам измерений краевых углов, чтобы добиться возможности применения уравнений Юнга.

DOI: 10.31857/S0040364423040038

### ВВЕДЕНИЕ

Переходные металлы – вольфрам, молибден, ниобий, тантал и другие – являются стойкими в агрессивных средах и обладают высокими прочностными характеристиками. Они широко используются в промышленном производстве как легирующие элементы в сплавах для улучшения физико-механических свойств.

Несмотря на перечисленные характеристики, свойства некоторых металлов неизвестны или малоизучены, в частности, недостаточно исследованы поверхностные явления, происходящие в них.

Целью настоящей работы является расчет межфазной энергии границы раздела твердый металл–расплав оксида и поверхностной энергии этих металлов на границе с паром некоторых жидких оксидов.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ МЕЖФАЗНЫХ ВЕЛИЧИН

В работе [1] измерены краевые углы  $\Theta$ , образуемые некоторыми жидкими оксидами на поверхностях вышеперечисленных твердых переходных металлов.

В данной работе в расчетах использованы значения поверхностных энергий жидких оксидов  $\sigma_{LV}$  (расплав–пар), измеренных в [2, 3].

Значения поверхностных энергий твердых тугоплавких металлов  $\sigma_{SV}$  и температурные коэффициенты  $d\sigma_{SV}/dT$  поверхностной энергии твердых металлов взяты из [4].

Температуры плавления  $T_{\text{melt}}$  твердых металлов и результаты измерений  $T_{\text{meas}}$  краевых углов

кислородсодержащих тугоплавких жидких оксидов приводятся в [5] и [1] соответственно.

Прежде чем приступить к расчетам межфазных характеристик, поверхностные энергии твердых металлов и жидких оксидов необходимо привести к температурам, при которых измерены краевые углы.

Например, приведем к температуре измерения краевого угла систему вольфрам–оксид бериллия. Для этого возьмем значения поверхностной энергии твердого вольфрама при температуре плавления  $\sigma_{SV}(W)$  и его температурный коэффициент  $d\sigma_{LV}/dT$  из [4], равные 2653 мДж/м<sup>2</sup> и –0.17 мДж/(м<sup>2</sup> К) соответственно.

Составим следующее эмпирическое соотношение:

$$\sigma_{SV}(W) = \sigma_{SV}(T_{\text{melt}}) + (T_{\text{melt}} - T_{\text{meas}})d\sigma_{SV}/dT. \quad (1)$$

Подставляя в (1) численные значения величин, получаем

$$\sigma_{SV}(W) = 2653 + (3668 - 2855) \times 0.17 = 2791. \quad (2)$$

Здесь 3668 и 2855 К – температуры плавления вольфрама и измерения краевого угла, образуемого жидким оксидом бериллия на поверхности вольфрама. Далее используется уравнение Юнга для косинуса краевого угла при  $\Theta = 0^\circ$ , записанное в виде

$$\sigma_{SL}(W\text{–BeO}) = \sigma_{SV}(\text{meas}) - \sigma_{LV}. \quad (3)$$

Данные вычисления носят стандартный характер, поэтому можно считать, что формула (3) правомочна.

Затем поверхностная энергия жидкого оксида бериллия приводится к температуре измерения краевого угла, т.е. к 2855 К:

$$\sigma_{LV}(\text{BeO}) = \sigma_{LV}(\text{melt}) - (T_{\text{meas}} - T_{\text{melt}})d\sigma_{LV}/dT. \quad (4)$$

Подставляя в (4) численные значения величин, получаем

$$\sigma_{LV}(\text{BeO}) = 415 - (2855 - 2823) \times 0.25 = 407. \quad (5)$$

Теперь вычислим  $\sigma_{SL}(\text{W}-\text{BeO})$ , считая  $\cos\Theta = 1$ :

$$\sigma_{SL}(\text{W}-\text{BeO}) = 2791 - 407 = 2384.$$

Значение  $d\sigma_{LV}/dT$  взято из [6]. Заметим, что при расчетах по формулам (2), (5) знаки перед скобками правильно поставлены.

Работа адгезии жидкого оксида бериллия к вольфраму вычисляется двумя тождественными выражениями Дюпре–Юнга:

$$W_{A1} = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL}, \quad (6)$$

$$W_{A2} = \sigma_{LV}(1 + \cos\Theta). \quad (7)$$

Подставляя в (6) полученные значения межфазных энергий, имеем

$$W_{A1} = 407 + 2791 - 2384 = 814.$$

Подставив в (7) вместо  $\cos\Theta = 1$ ,  $\sigma_{LV} = 407$  и вычислив  $W_{A2}$ , убеждаемся, что результат совпадает с  $W_{A1}$ , т.е. 814 мДж/м<sup>2</sup>.

По такой же схеме выполнены расчеты и для остальных систем. Полученные результаты представлены в таблице, там же приведены значения поверхностных и межфазных энергий при температурах измерений краевых углов.

Углы смачивания твердых переходных металлов жидкими оксидами и рассчитанные значения величин межфазных характеристик

Жидкий оксид	Твердый металл	$T_{\text{meas}}$ , К	$T_{\text{melt}}$ , К	$\Theta$ , град	$\sigma_{LV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{SV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{SL}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_{A1}$ , мДж/м <sup>2</sup>
BeO	Mo	2855	2893	—	407	2667	—	—
	W	2855	3668	0	407	2791	2384	814
	Nb	2855	2741	—	407	2171	—	—
	Ta	2855	3269	0	407	2720	2313	814
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	2325	2893	15	570	2762	2211	1121
	W	2325	3668	7	570	2881	2315	1136
	Nb	2325	2741	40	570	2026	1589	1007
	Ta	2325	3269	30	570	2720	2226	1064
TiO <sub>2</sub>	Mo	2075	2893	0	380	2807	2427	760
	W	2075	3668	0	380	2924	2544	760
	Nb	2075	2741	0	380	2068	1688	760
	Ta	2075	3269	0	380	2762	2382	760
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	2105	2893	0	280	2802	2522	560
	W	2105	3668	0	280	2919	2639	560
	Nb	2105	2741	6	280	2208	1930	558
	Ta	2105	3269	6	280	2848	2570	558
WO <sub>3</sub>	Mo	1765	2893	0	100	2863	2763	200
	W	1765	3668	0	100	2977	2877	200
	Nb	1765	2741	0	100	2266	2166	200
	Ta	1765	3269	0	100	2906	2806	200
MoO <sub>3</sub>	Mo	1100	2893	0	70	2983	2913	140
	W	1100	3668	0	70	3090	3020	140
	Nb	1100	2741	0	70	2379	2309	140
	Ta	1100	3269	10	70	3019	2950	139
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	975	2873	0	90	3005	2915	180
	W	975	3668	0	90	3111	3021	180
	Nb	975	2741	0	90	2400	2310	180
	Ta	975	3269	0	90	3040	2950	180

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе имеются рассчитанные значения межфазных энергий границ раздела четырех твердых металлов с девятью жидкими оксидами. К сожалению, для двух оксидов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) не удалось найти значения поверхностной энергии в жидком состоянии. Однако представленные в [7] величины получены непонятным образом.

Во-первых, сомнительны знаки межфазных энергий, во-вторых, абсолютные величины астрономические. В настоящей работе проведены расчеты по экспериментальным данным поверхностных энергий этих тугоплавких металлов в твердом состоянии при температурах, при которых измерены краевые углы. Все величины  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma_{SV}$  положительные, как и должно быть. Поверхностные энергии жидких оксидов невелики, и оксиды хорошо смачивают поверхности твердых металлов, поэтому нет оснований для получения отрицательных значений величин.

Любая химическая реакция в контактной системе является мощным источником снижения межфазной энергии между твердым телом и расплавом, но не настолько, чтобы межфазная энергия стала отрицательной величиной, что не имеет физического смысла.

Всякая химическая реакция приводит к термодинамическому равновесию, после наступления которого можно говорить об определенной физической величине и ее знаке.

Другое дело, когда речь идет о коэффициенте растекания фазы, который не может быть положительным вопреки противоположным сообщениям [8].

В настоящей работе поверхностные энергии твердых металлов (подложек) много больше, чем поверхностные энергии смачивающих жидкостей (расплавов), т.е.  $\sigma_{SV} \gg \sigma_{LV}$  [9].

Температуры плавления рассмотренных металлов достигают нескольких тысяч кельвинов. Краевые углы жидких оксидов для них измерены при гораздо более низких температурах по сравнению с их температурами плавления. Следовательно, в интервале от температуры плавления до температуры измерения краевого угла изменение поверхностной энергии твердого металла практически невозможно учесть иначе, чем в данной статье. Другого способа учета этого изменения (в данном случае увеличения) поверхностной энергии  $\sigma_{SV}$  пока, по-видимому, не существует.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По известным значениям поверхностных энергий при температурах плавления металлов вычислены их поверхностные энергии при температурах, при которых измерены краевые углы при смачивании жидкими оксидами.

2. В отличие от литературных расчетных данных вычисленные в настоящей работе межфазные энергии являются положительными.

3. В тех случаях, когда поверхностная энергия твердой фазы значительно больше поверхностной энергии смачивающей жидкости, предложенный здесь способ расчета межфазной энергии может успешно использоваться в дальнейших вычислениях межфазных характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маурах М.А., Митин Б.С.* Жидкие тугоплавкие окислы. М.: Металлургия, 1979. 288 с.
2. *Елютин В.П., Костиков В.И., Маурах М.А., Митин Б.С., Пеньков И.А.* Физические свойства жидких тугоплавких металлов и оксидов. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968. С. 155.
3. *Митин Б.С.* Свойства окиси алюминия в жидком состоянии. В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 211.
4. *Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б.* Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Междун. и междисц. симп. "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы". Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный, 2018. Вып. 8. С. 5.
5. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. Федорченко И.М. Киев: Гл. ред. Укр. сов. энц., 1977.
6. *Ватолин Н.А., Тимофеев А.И.* Свободная поверхностная энергия твердых кристаллических оксидов // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 258.
7. *Костиков В.И., Митин Б.С.* О движущей силе процесса растекания жидкой фазы по твердой в условиях, осложненных интенсивным взаимодействием // Высокотемпературные материалы. Сб. М.: Металлургия, 1968. № 49. С. 114.
8. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности / Пер. с англ. Кузьмина В.Л. Под ред. Русанова А.И. М.: Мир, 1986. 376 с.
9. *Дохов М.П., Шериева Э.Х., Ципинова А.Х.* Смачивание вольфрама и рения жидким оловом и расчет их межфазных энергий в зависимости от температуры // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 638.

УДК 536.2.023; 532.591

## УДАРНОЕ СЖАТИЕ МОЛИБДЕНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2023 г. С. И. Ашитков<sup>1</sup>, Е. В. Струлева<sup>1, \*</sup>, П. С. Комаров<sup>1</sup>, С. А. Евлашин<sup>2</sup><sup>1</sup>ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

\*E-mail: struleva.evgenia@yandex.ru

Поступило в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

В эксперименте исследовано поведение молибдена под действием импульсов нагрузки пикосекундной длительности. Методом спектральной интерферометрии в режиме однократного воздействия в пикосекундном диапазоне регистрировалось изменение фазы и амплитуды диагностического импульса, отраженного от свободной поверхности образца. В пленочном образце молибдена субмикронной толщины реализованы напряжения сжатия, достигающие 89 ГПа и сопровождающиеся существенным ростом коэффициента отражения поверхности.

DOI: 10.31857/S0040364423050010

### ВВЕДЕНИЕ

Эксперименты со сжатием вещества в сильных ударных волнах (УВ) первоначально проводились для получения сведений об уравнениях состояния активных и конструкционных материалов в мегабарном (миллионы атмосфер) диапазоне давлений, а в уникальных экспериментах с использованием ядерных взрывов — до ста миллионов атмосфер [1]. В настоящее время существует широкая область задач, в которых применяется техника ударно-волнового нагружения, характеризующаяся не только широким диапазоном достижимых давлений и температур, но и чрезвычайно высокими скоростями их изменения. Структура и эволюция УВ связаны с процессами упругопластического деформирования, физико-химических превращений и разрушения в материале, которые сопровождаются изменениями сжимаемости материала и, соответственно, приводят к образованию характерных особенностей на профилях волн сжатия и разрежения. Разработаны современные методы генерации УВ, регистрации волновых профилей с высоким пространственным и временным разрешением, а также интерпретации ударно-волновых явлений в конденсированных средах, позволившие получить сведения об упругопластических и прочностных свойствах различных материалов [1–9].

Молибден является тугоплавким, высокопрочным конструкционным материалом, широко применяемым в промышленности. Исследование температурно-прочностных свойств молибдена в субмикросекундном диапазоне проводилось в ряде работ [10–14]. Значительный экспериментальный

и теоретический интерес связан с развитием лазерных технологий селективной обработки слоев солнечных элементов [15], в том числе состоящих из молибдена [16].

Целью данной работы является исследование поведения молибдена при высоком давлении и условиях ударной нагрузки пикосекундной длительности.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

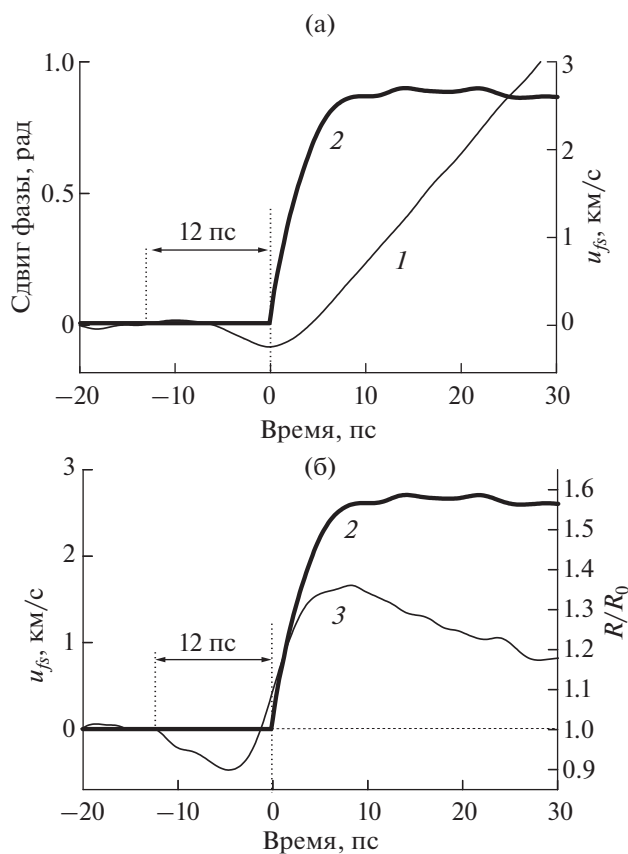
Для проведения экспериментальных исследований смещения свободной поверхности  $z_{fs}(t)$  пленочных образцов использовалась pump-probe-методика спектральной интерферометрии. В качестве источника излучения применялась фемтосекундная титан-сапфировая система, реализованная по принципу усиления чирпированных импульсов. Длина волны излучения — 800 нм, длительность чирпированного импульса — 300 пс, энергия в импульсе — до 2 мДж. В качестве экспериментального образца использовалась пленка молибдена толщиной  $740 \pm 10$  нм, нанесенная на стеклянную подложку методом магнетронного напыления.

В эксперименте нагревающее лазерное излучение фокусировалось на мишень со стороны стеклянной подложки, наблюдение зондирующим импульсом проходило со стороны тыльной поверхности. Нагревающее излучение фокусировалось в эллиптическое пятно с гауссовым распределением интенсивности и параметрами  $r_{0x} = 42$  мкм,  $r_{0y} = 36$  мкм по уровню  $e^{-1}$ . Энергия достигала 300 мкДж, а интенсивность —  $2 \times 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Для диагностики использовалась другая часть chirпированного импульса длительностью 300 пс и шириной спектра 40 нм на центральной длине волны 800 нм. Диагностической схемой являлся интерферометр Майкельсона, совмещенный с дифракционным спектрометром. Временное разрешение схемы измерений равно 1 пс. Пространственное разрешение в плоскости мишени составляло 3 мкм [17]. Более подробно экспериментальная схема и методики обработки интерферограмм представлены в работах [17–19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены график изменения фазы диагностического импульса при выходе УВ на тыльную свободную поверхность образца молибдена и профиль скорости  $u_{fs}(t)$ , полученный путем дифференцирования зависимости смещения  $z(t)$ . На рис. 1б профиль скорости  $u_{fs}(t)$  соотносится с графиком изменения коэффициента отражения образца  $R/R_0$  ( $R_0 = 0.67$  – начальный коэффициент отражения Мо на длине волны 800 нм



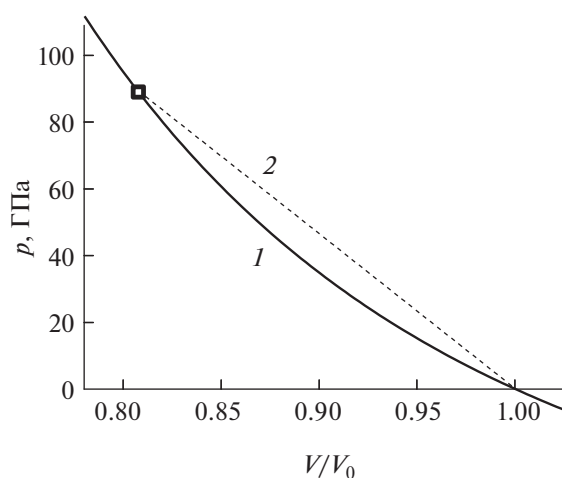
**Рис. 1.** Временные профили (а) смещения (1) и скорости движения свободной поверхности (2); (б) – изменения коэффициента отражения (3) образца молибдена субмикронной толщины при  $F = 2$  Дж/см<sup>2</sup>.

[20]). Профили построены для центральной части области взаимодействия при плотности энергии лазерного импульса  $F = 2$  Дж/см<sup>2</sup>. Начальный момент времени  $t = 0$  на графиках соответствует началу движения границы при выходе УВ.

Измеренное максимальное значение скорости свободной поверхности за фронтом УВ составило  $u_{fs} = 2.6$  км/с. Согласно известной ударной адиабате молибдена  $U_S = 5.14 + 1.22u_p$  (здесь  $u_p = u_{fs}/2$ ) [10], скорость ударной волны в данном случае составляет  $U_S = 6.7$  км/с. С использованием уравнений Рэнкина–Гюгонно по известным значениям скорости  $U_S$  и  $u_p$  можно рассчитать значения давления за фронтом УВ по соотношению  $p = \rho_0 U_S u_p = 89$  ГПа, где плотность молибдена  $\rho_0 = 10.2$  г/см<sup>3</sup>. Соответствующее изменение удельного объема, согласно приведенной на рис. 2  $p$ – $V$ -диаграмме, при этом равно  $V/V_0 = 0.81$ .

Примерно за 12 пс до выхода УВ в эксперименте регистрировались изменения амплитуды и фазы диагностического импульса (рис. 1), которые не могут быть связаны только с изменением оптических констант скин-слоя за фронтом УВ. Действительно, толщина скин-слоя  $l = \lambda/(4\pi k_0) = 17$  нм (здесь  $k_0 = 3.6$  [20]), время прохождения УВ скин-слоя равно  $t^* = l/U_S \approx 2$ –3 пс. При этом наблюдаемый “отрицательный” сдвиг фазы и уменьшение коэффициента отражения примерно на 10%, скорее всего, связаны с тепловым предвестником [21], обгоняющим фронт УВ вследствие высокой теплопроводности металла.

Кроме того, выход УВ сопровождается ростом коэффициента отражения примерно на 35%  $R/R_0 = 1.35$ , который, очевидно, связан с оцененным увеличением плотности молибдена при сжатии на 19%.



**Рис. 2.**  $p$ – $V$ -диаграмма молибдена: 1 – ударная адиабата, 2 – линия Рэлея.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерферометрическим методом непрерывной диагностики с пикосекундным разрешением исследована динамика движения свободной (тыльной) поверхности молибдена при выходе упругой ударной волны, генерируемой лазерными импульсами длительностью 20 пс. Зарегистрированное экспериментально максимальное значение напряжения сжатия молибдена при пиковой скорости  $u_{fs} = 2.6$  км/с составляет 89 ГПа и сопровождается увеличением коэффициента отражения поверхности при выходе УВ на 35%. Результаты исследований представляют интерес для уточнения уравнений состояния, создания оптических моделей металлов, молекулярно-динамического моделирования сжатия молибдена в пикосекундном диапазоне длительности нагрузки, развития лазерных технологий обработки материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19\_19\_00697-П) на оборудовании ЦКП “Лазерный фемтосекундный комплекс” ОИВТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канель Г.И., Фортвов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния // УФН. 2007. Т. 177. № 8. С. 809.
2. Whitley V.H., McGrane S.D., Eakins D.E. et al. The Elastic–Plastic Response of Aluminum Films to Ultrafast Laser-generated Shocks // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 1. P. 013505.
3. Demaske B.J., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A., Oleynik I.I. Ultrashort Shock Waves in Nickel Induced by Femtosecond Laser Pulses // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 5. P. 054109.
4. Crowhurst J.C., Armstrong M.R., Knight K.B. et al. Invariance of the Dissipative Action at Ultrahigh Strain Rates above the Strong Shock Threshold // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 144302.
5. Ашитков С.И., Комаров П.С., Агранат М.Б. и др. Реализация предельных значений объемной и сдвиговой прочности железа при воздействии фемтосекундными лазерными импульсами // Письма ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 7–8. С. 439.
6. Crowhurst J.C., Reed B.W., Armstrong M.R. et al. The  $\alpha \rightarrow \epsilon$  Phase Transition in Iron at Strain Rates up to  $\sim 10^9$  s<sup>-1</sup> // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 11. P. 113506.
7. Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Откольная прочность титана при высокоскоростном растяжении // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 823.
8. Струлёва Е.В., Комаров П.С., Евлашин С.А., Ашитков С.И. Поведение магниевых сплавов при высокоскоростной деформации под действием ударно-волновой нагрузки // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 793.
9. Ashitkov S., Komarov P., Romashevskiy S., Struleva E., Evlashin S. Shock Compression of Magnesium Alloy by Ultrashort Loads Driven by Sub-picosecond Laser Pulses // J. Appl. Phys. 2022. V. 132. № 17. P. 175104.
10. Hixson R.S., Fritz J.N. Shock Compression of Tungsten and Molybdenum // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 4. P. 1721.
11. Duffy T.S., Ahrens T.J. Dynamic Response of Molybdenum Shock Compressed at 1400°C // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 2. P. 835.
12. Furnish M.D., Chhabildas L.C. The Minerals, Metals, and Materials Society, High Strain Rate Behavior of Refractory Metals and Alloys / Eds. Asfahani R. et al. Warrendale: Acad. Press, 1992. P. 229.
13. Chhabildas L.C., Barker L.M., Asay J.R., Trucano T.G. Relationship of Fragment Size to Normalized Spall Strength for Materials // Int. J. Impact Eng. 1990. V. 10. № 1–4. P. 107.
14. Senchenko V.N., Belikov R.S., Popov V.S. Experimental Investigation of Thermophysical Properties of Eutectic Mo–C, Graphite, and Tantalum at High Temperatures // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 774. 012020.
15. Heise G., Domke M., Konrad J., Sarrach S., Sotrop J., Huber H.P. Laser Lift-off Initiated by Direct Induced Ablation of Different Metal Thin Films with Ultrashort Laser Pulses // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. № 31. P. 315303.
16. Chang T.-L., Chen C.-Yu, Wang C.-P. Precise Ultrafast Laser Micromachining in Thin-film CIGS Photovoltaic Modules // Microelectron. Eng. 2013. V. 110. P. 381.
17. Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Интерферометрическая диагностика нанодформаций поверхности мишени в пикосекундном диапазоне при импульсном лазерном воздействии // Вестник Объединенного института высоких температур. 2018. Т. 1. № 1. С. 130.
18. Geindre J.P., Audebert P., Rebibo S., Gauthier J.C. Single-shot Spectral Interferometry with Chirped Pulses // Opt. Lett. 2001. V. 26. № 20. P. 1612.
19. Temnov V.V., Sokolovski-Tinten K., Zhou P., von der Linde D. Ultrafast Imaging Interferometry at Femtosecond Laser-excited Surfaces // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. V. 23. № 9. P. 1954.
20. Query M.R. Optical Constants of Minerals and Other Materials from the Millimeter to the Ultraviolet. Chemical Research, Development & Engineering Center, US Army Armament, Munitions, Chemical Command. Kansas City, 1987.
21. Batani D., Koenig M., Benuzzi A., Krasnyuk I.K., Pashinin P.P., Semenov A.Yu., Lomonosov I.V., Fortov V.E. Problems in the Optical Measurement of Dense Plasma Heating in Laser Shock Wave Compression // Plasma Phys. Control. Fusion. 1999. V. 41. P. 93.



УДК 532.5:536.25

## ЕСТЕСТВЕННАЯ ТЕРМОГРАВИТАЦИОННАЯ КОНВЕКЦИЯ В ПОДОГРЕВАЕМОЙ СНИЗУ ЧАСТИЧНО ПЕРЕГОРОЖЕННОЙ КВАДРАТНОЙ ОБЛАСТИ. ЛОКАЛЬНЫЙ И СРЕДНИЙ ТЕПЛООБМЕН

© 2023 г. И. А. Ермолаев\*

*Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
г. Саратов, Россия*

*\*E-mail: iermolaev@rambler.ru*

Поступило в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

Представлены результаты численного исследования локального и среднего теплообмена при естественной тепловой конвекции воздуха в области квадратной формы с двумя симметричными горизонтальными перегородками (ребрами) в серединах боковых сторон. Область подогревалась снизу постоянным однородным тепловым потоком, горизонтальные границы и перегородки полагались адиабатическими, верхняя граница изотермической. Получены зависимости локального и среднего чисел Нуссельта от размеров перегородок и интенсивности конвективного течения.

DOI: 10.31857/S0040364423050046

### ВВЕДЕНИЕ

В [1] методом вычислительного эксперимента были выявлены зависимости температурных полей и полей течений от размеров перегородок и значений критерия Грасгофа при свободной термогравитационной конвекции в частично перегородженной квадратной области, подогреваемой снизу. Подобная задача обусловлена рядом технических приложений и встречается в микротеплообменниках, использующихся в микрореакторах, испарителях, конденсаторах, микрокриогенных системах, а также в охлаждающих системах устройств микроэлектроники.

Особый интерес представлял режим формирования пограничного слоя (слабая или малоинтенсивная конвекция), отличающийся особенностями локального теплообмена и температурного расслоения [2–4]. В этом режиме величина температурного расслоения проходит через максимум, а локальный поток тепла на части стенки может быть меньше потока, соответствующего режиму теплопроводности. При заданной на стенке плотности теплового потока температура на этом участке выше, чем температура в режиме теплопроводности. При этом среднее значение критерия Нуссельта всегда больше единицы. Данный эффект слабой конвекции, названный “локальным перегревом стенки” [2], связан с неполнотой смешения и приводит к максимальному температурному расслоению. Чаще он связывается с условиями микрогравитации [4], однако, как следствие миниатюризации, он может сопровождать теплообмен в современных системах микроэлектроники.

К обзору работ, представленному в [1], следует добавить работы [5–7], где численно изучалась конвекция воздуха в вертикальной полости [5] и вертикальном канале [6, 7] с одним [6], двумя [7], несколькими [5] адиабатическими либо теплопроводными горизонтальными ребрами на боковых стенках. В них также отмечены существенные изменения локального теплообмена и снижение теплопереноса в связи с количеством, расположением и тепловыми свойствами перегородок.

В настоящей работе, являющейся продолжением [1], численно изучается локальный и средний теплообмен в той же области. Показано, что даже небольшие перегородки существенно снижают средний теплообмен и перераспределяют локальные тепловые потоки.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. МЕТОД РЕШЕНИЯ

Рассматривалась вязкая, термически сжимаемая среда с постоянными теплофизическими свойствами, для которой справедливо приближение Буссинеска. Значение числа Прандтля  $Pr = 0.71$ . Конвективное течение полагалось двумерным, стационарным. Расчетная область квадратная, замкнутая, высотой  $H$  с твердыми непроницаемыми стенками и симметричными горизонтальными тонкими перегородками (ребрами) длиной  $h$  в серединах боковых сторон [1]. Поскольку, несмотря на симметрию рассматриваемой области и условий на границах, возможно существование устойчивых стационарных и нестационарных несимметричных течений, рас-

сма тривалась полная расчетная область, а не ее половина с условиями симметрии на внутренней границе.

Боковые стенки и перегородки полагались адиабатическими, на нижней границе задавался постоянный по времени равномерный тепловой поток, верхняя граница изотермическая, температура ее постоянна. В начальный момент времени поле температур имеет значение, как на верхней границе  $T_0$ , среда находится в гидростатическом равновесии в поле силы тяжести, направленной вертикально вниз, к нижней стенке подводится поток тепла. Задача решалась в декартовой системе координат, начало которой совпадало с левым нижним углом полости, оси  $x$  и  $y$  направлены горизонтально и вертикально соответственно.

Использовались безразмерные уравнения Буссинеска в переменных вихрь скорости—функция тока—температура. Безразмерные переменные определены как  $X = x/H$ ,  $Y = y/H$ ,  $\tau = \nu t/H^2$ ,  $U = uH/\nu$ ,  $V = vH/\nu$ ,  $\theta = \lambda \vartheta / (q_0 H)$ . Здесь  $t$  — время;  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости;  $u$ ,  $v$  — составляющие скорости и проекции на оси  $x$ ,  $y$  соответственно;  $\vartheta = T - T_0$ ,  $T_0 = 0$ ;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $q_0$  — поток тепла;  $Gr_y = g_y \beta q_0 H^4 / (\lambda \nu^2)$  — число Грасгофа;  $Pr = \nu / \chi$  — число Прандтля;  $g_y$  —  $y$ -составляющая силы тяжести ( $g_x = 0$ );  $\beta$  — температурный коэффициент объемного расширения;  $\chi$  — коэффициент теплопроводности.

Задача решалась методом конечных элементов Галеркина. Температура, вихрь скорости и функция тока аппроксимировались линейной комбинацией не зависящих от времени базисных функций (функций формы) на линейных треугольных конечных элементах. Для временной аппроксимации использовалась неявная двухслойная схема. Стационарные решения получены методом установления, расчетные параметры аналогичны [1].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В квадратной области с небольшими симметричными перегородками в серединах боковых сторон, подогреваемой снизу тепловым потоком, возможны три режима конвективного течения, показанные на рис. 1: одновихревой, двухвихревой с несимметричными вертикальными вихрями, двухвихревой с симметричными горизонтальными вихрями [1]. Течения возникают кризисно. В рэлеевской конвекции при подогреве снизу направление движения жидкости равновероятно. Для ускорения сходимости в начальный момент времени задавалось несимметричное температурное поле. Тем самым определялось направление движения жидкости.

С увеличением относительного размера перегородок критические величины критериальных чисел смещаются в сторону больших чисел Грасгофа. Это же относится к значению числа Грасгофа, со-

ответствующему максимуму температурной стратификации.

Запишем местное конвективное число Нуссельта как отношение конвективной и кондуктивной компонент:

$$Nu_x = \frac{q_{cv} \theta_{cd}}{q_{cd} \theta_{cv}},$$

где  $q_{cv}$ ,  $q_{cd}$  — местные конвективный и кондуктивный безразмерные тепловые потоки в движущейся и неподвижной жидкости на соответствующей стенке;  $\theta_{cd}$ ,  $\theta_{cv}$  — местные кондуктивные и конвективные безразмерные температуры в движущейся и неподвижной жидкости на той же стенке. При фиксированных на границах области температурах  $Nu = q_{cv}/q_{cd}$ , при заданном тепловом потоке  $Nu = \theta_{cd}/\theta_{cv}$ . Среднее значение критерия Нуссельта

$$\overline{Nu} = \frac{1}{H} \int_0^H Nu(x) dx.$$

Изменения локального теплообмена на нагреваемой нижней стенке с ростом интенсивности конвекции при наличии перегородок различных размеров показаны на рис. 2. Температурное поле на нижней границе неоднородно (рис. 1). Кривые 1 (рис. 2а–2в) соответствуют неперегороженной полости. Здесь при одновихревом течении нагретый вблизи нижней границы воздух поднимался вдоль левой стенки. Максимум температурной стратификации для неперегороженной области приходится на число Грасгофа  $Gr \approx 5 \times 10^3$ . Поэтому кривая 1 соответствует уже развитому пограничному слою. Теплообмен в правой части области заметно выше, чем в левой. Это связано с движением вдоль правой боковой стенки охлажденного вблизи верхней границы воздуха. При значениях  $Gr \geq 10^5$  безразмерный коэффициент теплоотдачи становится приблизительно постоянным на трети нижней границы (кривая 1 на рис. 2в).

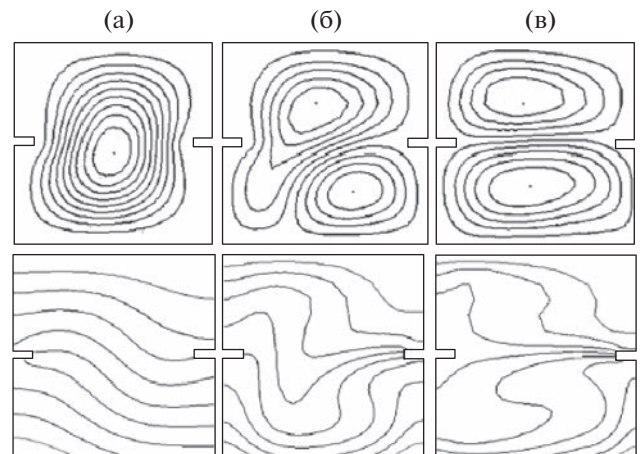


Рис. 1. Линии тока (сверху) и изотермы (снизу) при  $h/H = 0.1$ : (а) —  $Gr = 10^4$ , (б) —  $2 \times 10^5$ , (в) —  $10^6$ .

Наличие даже небольших перегородок размером  $h/H = 0.1$  приводит к изменению течения и теплообмена в области. Восходящие и нисходящие вдоль боковых стенок потоки отклоняются перегородками, что приводит как к снижению интенсивности общего теплообмена, так и к перераспределению местных потоков тепла (кривая 2 на рис. 2а–2в, кривые 1–4 на рис. 2г). В частности, это приводит к ослаблению теплообмена вблизи правой части нижней границы.

Одновихревое течение при  $h/H = 0.1$  существует до  $Gr \approx 10^5$ , максимум температурной стратификации соответствует числу Грасгофа  $8 \times 10^3$ , режим формирования пограничного слоя (слабая, малоинтенсивная конвекция) приходится на интервал  $6 \times 10^3 < Gr < 10^4$ . В этом интервале возникает зона локального перегрева в левом нижнем углу области (рис. 2г, кривая 1), где локальное число Нуссельта меньше единицы. Теплообмен также интенсивнее в правой части области. С дальнейшим ростом числа Грасгофа локальное число Нуссельта становится приблизительно постоянным на половине границы (кривые 2–4 на рис. 2г).

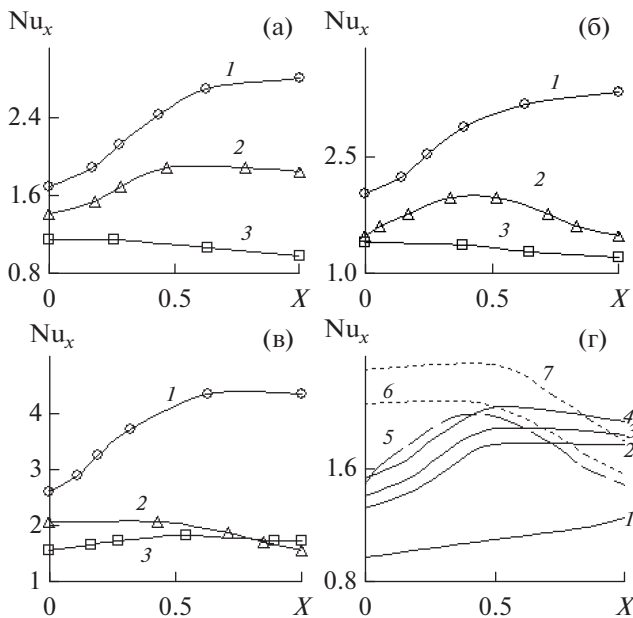
При  $Gr \approx 10^5$  возникает двухвихревое течение с несимметричными вертикальными вихрями, что приводит к ослаблению теплообмена (кривая 2 на рис. 2б, кривая 5 на рис. 2г) особенно вблизи нижних углов области. В правой нижней части формируется замкнутая циркуляция воздуха. Нисходящий поток охлажденного вблизи верхней границы воз-

духа смещается к центру нижней стенки, где у локального числа Нуссельта появляется максимум.

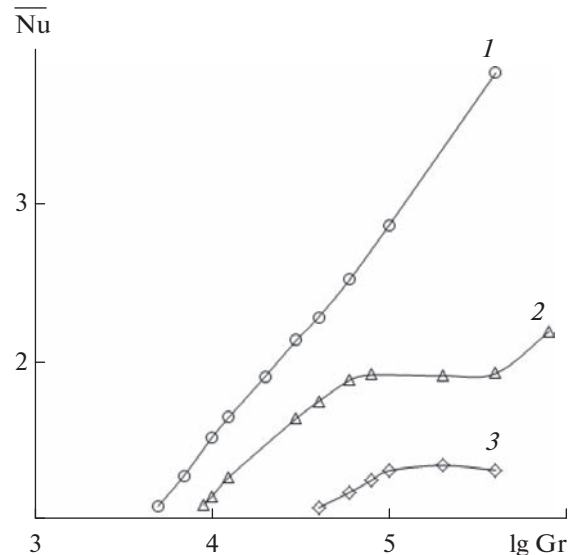
Наконец, при  $Gr \approx 3.5 \times 10^5$  формируется двухвихревое течение с симметричными горизонтальными вихрями, что также приводит к существенному изменению локального и среднего теплообмена (кривая 2 на рис. 2в). Течение разделяется на две циркуляционные зоны в верхней и нижней частях области, разделенной перегородками. Причем в нижней части нагретый воздух поднимался вдоль правой стенки, а в верхней вдоль левой. Соответственно, холодный поток попадал к левой части нижней границы, чем и обусловлена величина и распределение локального числа Нуссельта на рис. 2г (кривые 6, 7). Где местный поток тепла высок и равномерен на левой половине границы и заметно меньше, чем поток тепла при одновихревом режиме на правой половине.

Перегородки с относительным размером  $h/H = 0.2$  еще более снижают теплообмен и изменяют локальные потоки тепла (кривая 3 на рис. 2а–2в). В отличие от предыдущих случаев здесь формировалось одновихревое течение, где нагретый воздух поднимался вдоль правой стенки. Интервал слабого (малоинтенсивного) конвективного течения иллюстрирует кривая 3 на рис. 2а. Здесь зона локального перегрева существует в правом нижнем углу области. Кривые 3 на рис. 2б, 2в соответствуют режиму развитой стационарной конвекции, при  $Gr \approx 7 \times 10^5$  возникло двухвихревое несимметричное течение.

Зависимости среднего безразмерного коэффициента теплоотдачи на подогреваемой стенке от числа Грасгофа показаны на рис. 3. Зависимости носят качественно различный характер для перегородочной и перегородочной областей. Наличие



**Рис. 2.** Зависимости местного числа Нуссельта от критерия Грасгофа и относительного размера перегородок при  $Y = 0$ , (а) –  $Gr = 4 \times 10^4$ , (б) –  $10^5$ , (в) –  $4 \times 10^5$ ; 1 –  $h/H = 0$ , 2 – 0.1, 3 – 0.2; (г) –  $h/H = 0.1$ : 1 –  $Gr = 9 \times 10^3$ , 2 –  $3 \times 10^4$ , 3 –  $4 \times 10^4$ , 4 –  $6 \times 10^4$ , 5 –  $10^5$ , 6 –  $4 \times 10^5$ , 7 –  $8 \times 10^5$ .



**Рис. 3.** Изменения среднего числа Нуссельта с ростом интенсивности конвекции: 1 –  $h/H = 0$ , 2 – 0.1, 3 – 0.2.

перегородок приводит к существенному ослаблению теплообмена. Изменения среднего числа Нуссельта с ростом интенсивности течения становятся немонотонными (кривые 2, 3 на рис. 3). С возникновением двухвихревого асимметричного течения средний коэффициент теплообмена почти не меняется – в интервале  $10^5 < Gr < 3.5 \times 10^5$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие небольших симметричных горизонтальных перегородок (ребер) в серединах боковых сторон подогреваемой снизу квадратной области приводит к формированию нескольких режимов конвективного течения, кризисно возникающих при больших, чем в неперегородочной полости, значениях числа Грасгофа и значительно отличающихся распределением местных потоков тепла и общим характером теплопереноса.

Внутренние ребра даже относительно небольших размеров существенно подавляют теплоперенос естественной конвекцией, приводят к возникновению многовихревых режимов течения, делают зависимость среднего числа Нуссельта от интенсивности конвекции немонотонной. Максимум температурного расслоения смещается в сторону больших значений критерия Грасгофа. Максимум же местного теплового потока может располагаться как в левой, так и в правой частях

подогреваемой стенки в зависимости от режима течения и размера перегородок.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермолаев И.А.* Естественная термогравитационная конвекция в подогреваемой снизу частично перегородочной квадратной области // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 571.
2. *Авдеевский В.С., Полежаев В.И.* Некоторые особенности естественной конвекции жидкостей и газов. В кн.: Избранные проблемы прикладной механики. М.: ВИНТИ, 1974. С. 11.
3. *Полежаев В.И.* Эффект максимума температурного расслоения и его приложения // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 4. С. 783.
4. *Полежаев В.И.* Конвекция и процессы тепло- и массообмена в условиях космического полета // Изв. РАН. МЖГ. 2006. № 5. С. 67.
5. *Терехов В.И., Терехов В.В.* Теплообмен в высоком замкнутом вертикальном канале с оребрением одной из сторон // ТВТ. 2006. Т. 44. № 3. С. 439.
6. *Терехов В.И., Экаид А.Л., Яссин Х.Ф.* Теплообмен при ламинарной свободной конвекции и отрывном течении за ребром в вертикальном канале с изотермическими стенками // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24. № 4. С. 593.
7. *Terekhov V.I., Ekaid A.L., Yassin K.F.* Laminar Free Convection Heat Transfer and Separated Flow Structure in a Vertical Channel with Isothermal Walls and Two Adiabatic Opposing Fins // J. Eng. Thermophys. 2017. V. 26. № 3. P. 346.

УДК 537.868

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. Р. Р. Зиннатуллин\*, Л. А. Ковалева\*\*

*Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Башкортостан, Россия*

*\*E-mail: rasulz@yandex.ru*

*\*\*E-mail: liana-kovaleva@yandex.ru*

Поступило в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

Исследуется разделение водонефтяных эмульсий, отличающихся содержанием и соотношением асфальтосмолистых веществ, а также диэлектрическими свойствами при воздействии на них высокочастотным электромагнитным полем. Приводятся результаты экспериментальных исследований, показывающие корреляцию степени разделения фаз от диэлектрических параметров и соотношения содержания в нефтях асфальтенов и смол. Показано, что при воздействии высокочастотным электромагнитным полем на водонефтяные эмульсии степень нагрева и эффективность фазоразделения эмульсии зависят от суммарного содержания асфальтенов и смол, их соотношения, попадания рабочей частоты генератора в область резонансных частот эмульсий.

DOI: 10.31857/S0040364423050228

### ВВЕДЕНИЕ

Во многих процессах нефтедобычи при совместной прокачке нефти и воды образуются устойчивые водонефтяные эмульсии, стабилизированные природными высокомолекулярными компонентами нефти (асфальтены, смолы, парафины). Важной задачей при промышленной подготовке нефти является отделение воды, т.е. разделение водонефтяных эмульсий на нефть и воду. Суть разделения эмульсий заключается в коалесценции капель воды, диспергированных в нефти. Эмульсия “вода в нефти” представляет собой гетерогенную систему, состоящую из капель воды размером 1–50 мкм, диспергированных в нефти. Каждая капля окружена так называемой бронирующей оболочкой толщиной 50–100 нм, состоящей из полярных компонентов нефти (преимущественно асфальтено-смолистые соединения). Бронирующая оболочка препятствует коалесценции капель воды. Такие эмульсии трудно разрушаются обычными методами (центрифугирование, нагрев, использование деэмульгаторов). Одним из перспективных методов разрушения водонефтяных эмульсий может оказаться использование физических полей: акустических, магнитных, электромагнитных полей разных диапазонов частот. Воздействия различными физическими полями для деэмульгирования водонефтяных эмульсий исследуются многими научными группами. В работах [1, 2] показано, что в акустических полях может происходить деэмуль-

гирование водонефтяных эмульсий. Коагуляция эмульсионных капель происходит в узлах стоящей волны акустического поля. При этом акустическое поле не оказывает непосредственного действия на бронирующую оболочку эмульсионных капель. Показано, что дестабилизировать эмульсии можно также наложением на дисперсную систему магнитного поля [3]. Сущность обработки водонефтяных систем заключается в том, что происходит разрушение надмолекулярных агрегатов железа под влиянием магнитного поля или из-за влияния парамагнитных частиц, находящихся в коллоидных мицеллах, взаимодействующих с внешним магнитным полем. В [4, 5] описывается возможный механизм разрушения эмульсии под действием низкочастотного электромагнитного поля, заключающийся в резонансной дестабилизации водородных связей в водных глобулах. Показано, что при использовании деэмульгаторов и низкочастотного электромагнитного поля обводненность нефти уменьшается на 40–49%, и при этом снижаются дозировка деэмульгатора, температура и время отстоя. В [6] показано, что для всех типов эмульсий высокочастотное (ВЧ) электромагнитное воздействие более эффективно, чем сверхвысокочастотное (СВЧ) электромагнитное воздействие при низком содержании воды. С увеличением содержания воды возрастает эффективность СВЧ электромагнитного воздействия.

Эмульсии с низким содержанием воды более устойчивы к разрушительным методам воздей-

ствия. Поэтому актуальной задачей является разработка методов разрушения мелкодисперсных водонефтяных эмульсий с низким содержанием водной фазы. В [7] исследована эффективность разрушения эмульсий с различным содержанием водной фазы (25–65%) в ВЧ электромагнитном поле. Показано, что при ВЧ электромагнитном воздействии энергия рассеивается и переходит в тепловую энергию в бронирующей оболочке, окружающей каплю воды. Максимальная эффективность этого процесса достигается при попадании частоты накладываемого ВЧ электромагнитного поля в область резонансных частот колебаний высокомолекулярных полярных компонентов нефти, сосредоточенных в бронирующей оболочке (асфальтенов, смол). При этом, кроме теплового воздействия, включается механизм разрушающего действия поля на структуру высокомолекулярных соединений нефти. Однако исследования выполнены для эмульсий на основе одной нефти с различным содержанием воды. Разница в диэлектрических параметрах обусловлена различными объемами воды и, как следствие, вязкостью эмульсии [8]. В [9, 10] исследованы диэлектрические свойства реальных нефтей и эмульсий на их основе с одинаковым содержанием водной фазы – 10%. В результате проведенных исследований обнаружено, что диэлектрические параметры нефтей различных месторождений зависят от соотношения содержания смол и асфальтенов в нефти, что объясняется расщеплением асфальтеновых агломератов смолами с ростом их содержания по отношению к асфальтенам.

Таким образом, степень воздействия ВЧ электромагнитного поля на водонефтяные эмульсии зависит от многих факторов: содержания высокомолекулярных соединений и их соотношений, количества воды, диэлектрических свойств водонефтяных эмульсий, частоты электромагнитного поля и времени воздействия.

Актуальной задачей является исследование особенностей воздействия электромагнитных полей ВЧ-диапазона на водонефтяные эмульсии с одинаковым содержанием водной фазы, но различными содержаниями высокомолекулярных соединений и диэлектрическими свойствами при определенных параметрах электромагнитного поля для выявления закономерностей поведения водонефтяных эмульсий в ВЧ электромагнитных полях.

наковым содержанием водной фазы, но различными содержаниями высокомолекулярных соединений и диэлектрическими свойствами при определенных параметрах электромагнитного поля для выявления закономерностей поведения водонефтяных эмульсий в ВЧ электромагнитных полях.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве объектов исследования использовались модельные водонефтяные эмульсии с одинаковым содержанием водной фазы, приготовленные на основе реальных нефтей и соответствующих пластовых вод. Приготовлены обратные водонефтяные эмульсии с содержанием водной фазы 10% на верхнеприводной мешалке при скорости вращения 3000 об/мин в течение 45 мин при комнатной температуре. Так как степень воздействия ВЧ электромагнитного поля на нефть или эмульсию зависит от диэлектрических параметров и их дисперсии, определены области поляризации полярных компонентов исследуемых эмульсий [9].

Далее водонефтяная эмульсия обрабатывается ВЧ (13.56 МГц) электромагнитным полем в динамическом режиме при расходе 10 мл/с. Принципиальная схема лабораторного стенда для исследования ВЧ-воздействия на водонефтяные эмульсии в динамическом режиме описана в работах [6, 10]. Исходная эмульсия из емкости при помощи насоса прокачивается через ВЧ-реактор в мерный цилиндр. На входе и выходе из ВЧ-реактора определяется температура эмульсии. Рабочий объем ВЧ-реактора – 200 см<sup>3</sup>. После обработки определяется динамика отстоя в течение 2 ч.

В таблице представлены содержания асфальтов и смол в эмульсиях, их отношения  $C_R/C_A$ , максимальное значение тангенса угла наклона кривой диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$ , количество отслоившейся воды  $W$  из исследуемых эмульсий после ВЧ электромагнитной обработки, резонансная частота эмульсии  $f_{\text{rez}}$  и температуры нагрева  $T$  эмульсий при ВЧ электромагнитной обработке.

Параметры эмульсий при ВЧ электромагнитной обработке

№ образца	Асфальтены + смолы, об. %	$C_R/C_A$	$\text{tg} \delta$ (max)	$f_{\text{rez}}$	$W$ , %	$T$ , °C
1	11.60	0.328	0.014	17.0	38.9	32.2
2	17.79	0.072	0.019	5.0	65.0	38.8
3	17.12	0.097	0.020	9.0	75.3	42.1
4	20.70	0.125	0.034	12.0	90.5	48.6
5	17.80	0.171	0.023	15.0	81.3	44.5
6	14.32	0.193	0.017	5.0	54.2	34.2
7	14.60	0.281	0.016	4.0	47.3	35.4
8	13.97	3.281	0.015	4.0	40.7	33.0

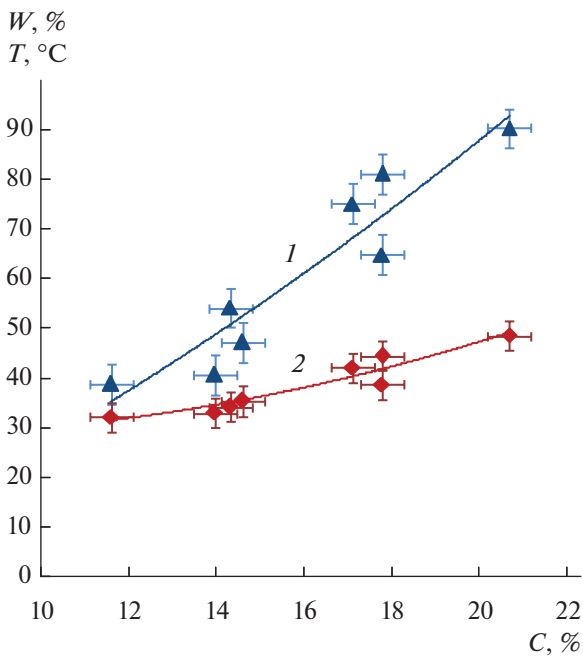


Для исследованных эмульсий при ВЧ электромагнитном воздействии количество отслоившейся воды и интенсивность нагрева эмульсии на основе разных нефтей различаются. Это связано, во-первых, с содержаниями в нефти полярных компонент (асфальтены, смолы) и их соотношением, во-вторых, с попаданием частоты электромагнитного поля в область поляризации полярных компонент нефти.

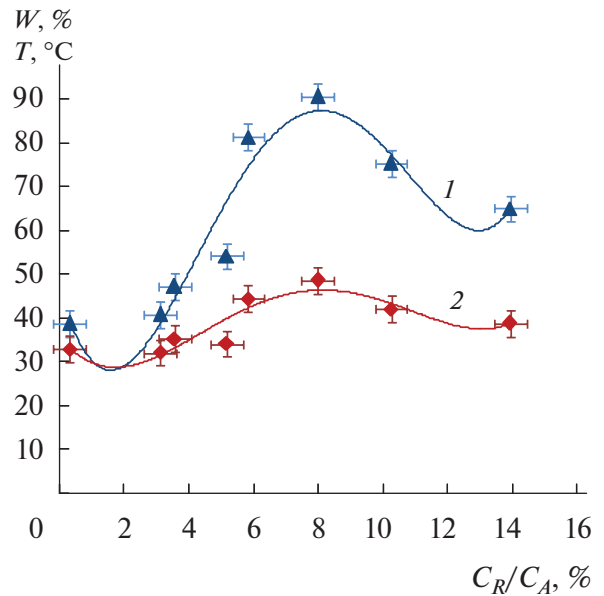
На рис. 1 представлены графики зависимостей количества отслоившейся воды и температуры нагрева эмульсий от суммарного содержания асфальтенов и смол в нефти, на основании которой изготавливались модельные эмульсии. С увеличением суммарного содержания асфальтенов и смол в нефти увеличиваются количество отслоившейся воды и температура нагрева эмульсии. При этом количество отслоившейся воды увеличивается больше, чем температура эмульсии, что говорит о разрушении эмульсии не только за счет нагрева, а в основном за счет механического воздействия поля на полярные компоненты нефти, т.е. за счет их диэлектрической поляризации. Аналогичные зависимости от соотношения содержаний смол и асфальтенов представлены на рис. 2. Количество отслоившейся воды и температуры эмульсий при ВЧ-воздействии проходят через максимум при соотношении содержаний смол и асфальтенов, равном 8 : 1. Количество отслоившейся воды при дан-

ном соотношении также достигает более высоких значений, чем температура.

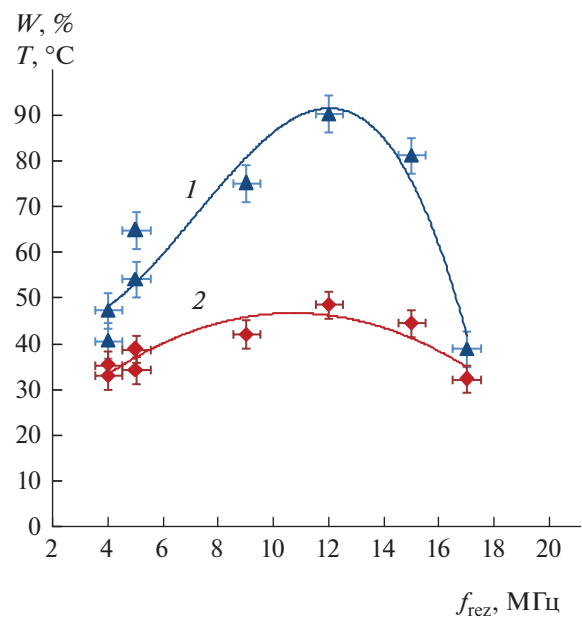
На рис. 3 представлены зависимости количества отслоившейся воды и температуры нагрева при ВЧ-обработке от резонансной частоты, т.е. от частоты, соответствующей максимальному зна-



**Рис. 1.** Зависимости количества отслоившейся воды  $W$  (1) и температуры нагрева  $T$  (2) для исследуемых эмульсий от суммарного содержания асфальтенов и смол  $C$ .



**Рис. 2.** Зависимости количества отслоившейся воды  $W$  (1) и температуры нагрева  $T$  (2) для исследуемых эмульсий от соотношения содержаний смол и асфальтенов  $C_R/C_A$ .



**Рис. 3.** Зависимости количества отслоившейся воды  $W$  (1) и температуры нагрева  $T$  (2) для исследуемых эмульсий от резонансной частоты эмульсии  $f_{рез}$ .



чению тангенса угла наклона кривой диэлектрических потерь. При совпадении резонансной частоты эмульсии с частотой действующего поля (13.56 МГц) достигается наибольший эффект от воздействия полем. Также можно видеть, что правая ветка кривой снижается более круто, чем левая. Известно, что с ростом температуры эмульсии ее резонансная частота смещается в область высоких частот [8], поэтому для эмульсий, резонансная частота которых ниже действующей, эффективность воздействия полем растет в процессе обработки, а для эмульсий с резонансной частотой, превышающей частоту поля, эффективность резко падает.

В работах [9, 10] приведены зависимости тангенса угла наклона кривой диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  от суммарного содержания асфальтенов и смол, а также от соотношения содержаний смол и асфальтенов. Показано, что значения  $\text{tg}\delta$  для нефтей увеличиваются с ростом суммарного содержания асфальтенов и смол, а также при соотношении содержаний смол и асфальтенов, равном 8 : 1, значение  $\text{tg}\delta$  достигает максимума. Результаты настоящего исследования подтверждают, что при максимальном значении тангенса угла наклона кривой диэлектрических потерь (образец № 4 в таблице) температура эмульсии и объем отслоившейся воды достигают максимумов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что при воздействии ВЧ электромагнитным полем на водонефтяные эмульсии степень нагрева и эффективность разделения эмульсии зависят от суммарного содержания асфальтенов и смол, их соотношения, попадания рабочей частоты генератора в область резонансных частот эмульсий. С увеличением суммарного содержания асфальтенов и смол в нефти увеличиваются температура нагрева эмульсии и количество отслоившейся воды. Значения температуры эмульсий и количества отслоившейся воды при ВЧ-воздействии проходят через максимум при соотношении содержаний смол и асфальтенов 8 : 1. Наибольший эффект от воздействия полем достигается при совпадении резонансной частоты эмульсии с частотой действующего поля. При всех наблюдаемых эффектах от действия электромагнитного поля количество отслоившейся воды увеличивается сильнее, чем температура эмульсии, что объясняется диэлектрической поляризацией полярных компонентов нефти.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-11-00298).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Денгаев А.В., Вербицкий В.С., Геталов А.Н.* Применение акустических методов разделения водонефтяных эмульсий // Сб. докл. III Региональной науч.-техн. конф. "Губкинский университет в решении вопросов нефтегазовой отрасли России". М., 2019. С. 21.
2. *Лекомцев А.В., Мордвинов В.А., Дворецкас Р.В., Степаненко И.Б., Баканеев В.С., Силичев М.А., Корнилов К.В.* Обоснование технологии ультразвукового воздействия для разрушения стойких водонефтяных эмульсий // Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 5. С. 101.
3. *Лесин В.И., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б.* Структура совместных агрегатов коллоидных наночастиц нефти и магнитных наночастиц окислов железа // Георесурсы, геознергетика, геополитика. 2010. № 1. С. 29.
4. *Доломатов М.Ю., Телин А.Г., Сафуанова Р.М., Борисов Г.К., Бурханова З.И., Кисмерешкин С.В., Докичев В.А.* Резонансная колебательная деструкция водородных связей как причина метастабильности эмульсий под действием магнитного поля // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2014. Т. 10. № 3. С. 113.
5. *Телин А.Г., Крестелева И.В., Борисов Г.К., Докичев В.А., Свирский В.Э., Кулешов С.П., Алимбекова С.Р.* О влиянии низкочастотного магнитного поля на деэмульсацию стойких водонефтяных эмульсий // Нефть. Газ. Новации. 2013. № 8. С. 68.
6. *Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Султангузин Р.Ф., Габдрафиков А.Ф., Гайнетдинов Э.Ф., Грехов И.В., Богданов А.В.* Лабораторные исследования фазоразделения водонефтяных эмульсий в высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полях // Нефтегазовое дело. 2020. Т. 18. № 4. С. 80.
7. *Kovaleva L.A., Minnigalimov R.Z., Zinnatullin R.R.* Destruction of Water-in-Oil Emulsions in Radio-frequency and Microwave Electromagnetic Fields // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 8. P. 3731.
8. *Ковалева Л.А., Миннигалимов Р.З., Зиннатуллин Р.Р.* К исследованию диэлектрических и реологических характеристик водонефтяных эмульсий // ТВТ. 2008. Т. 44. № 5. С. 792.
9. *Зиннатуллин Р.Р., Ковалева Л.А.* Исследования диэлектрических свойств нефтяных дисперсных систем в зависимости от соотношения асфальтосмолистых веществ // Письма ЖТФ. 2022. Т. 48. № 4. С. 41.
10. *Kovaleva L., Zinnatullin R., Musin A., Gabdrifikov A., Sultanguzhin R., Kireev V.* Influence of Radio-frequency and Microwave Electromagnetic Treatment on Water-in-Oil Emulsion Separation // Colloids Surf., A. 2021. V. 614. P. 126081.