



ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР



НАУКА

— 1727 —

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 62, номер 5, 2024

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

- Ионизационные процессы в электродной системе отрицательная игла—плоскость. Эксперимент
А. И. Жакин, А. Е. Кузько 643
- Об ускорении и удержании ионов полем виртуального катода
в плазме наносекундного вакуумного разряда
Ю. К. Куриленков, И. С. Самойлов 655
- Влияние ионно-звуковых солитонов на функции распределения по энергиям
для холодных ионов в двухкомпонентной плазме
Ф. М. Трухачёв, М. М. Васильев, О. Ф. Петров, М. М. Могилевский, Д. В. Чугунин 661
- Низкочастотные ионные колебания при разлете ультрахолодной плазмы
С. Я. Бронин, Е. В. Вихров, Б. Б. Зеленер, Б. В. Зеленер 672

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

- Высокотемпературные теплофизические свойства углерод-углеродных композиционных материалов
на основе иглопробивного углеродного каркаса с двумя типами уплотнения
*А. В. Вершинин, А. С. Карсаков, В. И. Горбатов, А. А. Куриченко,
И. В. Магнитский, М. В. Магнитская, С. В. Тащилов* 677
- Применение модифицированной модели Ван-дер-Ваальса для расчета фазовых диаграмм
бинарных смесей гелия, неона, водорода и дейтерия
А. Б. Медведев 685
- Пикосекундная динамика и морфология тыльного откола нанослоя в пленке ванадия
при ударно-волновом нагружении субпикосекундными лазерными импульсами
П. С. Комаров, С. А. Ромашевский, Е. В. Струлева, С. И. Ашитков 698

ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

- Особенности формирования ударных волн в газовой смеси в зависимости
от концентрации ее компонентов
Ю. А. Никитченко, Н. И. Сергеева 704
- Интенсификация гидратообразования при распространении слабой волны давления
в пузырьковой жидкости
И. А. Чиглинецов, С. А. Лепихин, И. К. Гималтдинов 713
- Электрическое поле заряженной проводящей капли на диэлектрической пленке
А. Б. Петрин 722
- Численное исследование нелинейной фильтрации высоковязкой жидкости в пласте
при высокочастотном электромагнитном воздействии в вертикальной скважине
А. Я. Давлетбаев, Л. А. Ковалева, З. С. Мухаметова 731

НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Генерация второй оптической гармоники при взаимодействии фемтосекундного лазерного и пикосекундного терагерцевого импульсов в сапфире

*О. В. Чефонов, А. В. Овчинников, М. Б. Агранат, С. Б. Бодров,
А. М. Киселев, А. Н. Степанов*

739

Влияние протокола криоконсервации на результаты микрохирургии блестящей оболочки эмбрионов фемтосекундными лазерными импульсами

Д. С. Ситников, Д. Е. Мухдина

750

ОБЗОР

Анализ теплофизического обоснования применимости толерантного топлива для АЭС. Современные концепции, технологии и химическая стойкость толерантного топлива

А. Р. Забиров, И. А. Молотова, В. В. Ягов, Д. В. Сиделёв, Д. А. Яшников, С. А. Шевченко

757

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изучение процессов дополнительной генерации турбулентности в двухфазных потоках с крупными частицами

А. Ю. Вараксин, А. А. Мочалов, Н. В. Кукишинов

787

Некоторые особенности кипения недогретого диэлектрического хладагента R113

Н. В. Васильев, Ю. А. Зейгарник, С. Н. Вавилов

792

Совместное воздействие ударно-волнового нагрева и лазерного фотолиза для генерации активных атомов и радикалов в широком диапазоне температур

Н. С. Быстров, А. В. Емельянов, В. Еремин, Е. С. Курбатова, П. И. Яценко

796

УДК 537.84: 538.3:538.4

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЕ ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ИГЛА–ПЛОСКОСТЬ. ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2024 г. А. И. Жакин*, А. Е. Кузько**

ФГБОУВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Россия

*E-mail: zhakin@mail.ru

**E-mail: kuzko@mail.ru

Поступила в редакцию 08.03.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Исследуются ионизационные процессы в воздухе — коронный разряд при сильно и слабо заостренных электродах с высоковольтным активным отрицательным потенциалом. Основное внимание уделяется влиянию поверхностных и деградиационных процессов на коронирующих электродах. Производится измерение вольт-амперных характеристик в окрестности напряжения зажигания коронного разряда, изучается проблема экспериментальной идентификации поверхностных зарядов. Оценивается распределение ионов по цвету свечения ионизационных зон и интегральному спектру коронного разряда. Темновой ток при коронирующем слабо искривленном отрицательном электроде объясняется захватом поверхностных электронов электроноакцепторными молекулами кислорода. Делается вывод, что механизм поверхностной электронной ионизации одинаков как в темновой области в воздухе (при стандартных условиях), так и в растворах жидких диэлектриков с йодом, в которых вольт-амперная характеристика обусловлена захватом поверхностных электронов молекулами йода.

DOI: 10.31857/S0040364424050016

ВВЕДЕНИЕ

Изучение ионизационных процессов в газах имеет давнюю историю [1–11]. В 30-х годах прошлого столетия Леб проанализировал практически все аспекты ионизации газов [1], в том числе коронные разряды (КР) вблизи кончиков игл в различных газах при разных материалах, формах и полярностях электродов. Колоссальный труд Леба, включающий внушительный список цитирований, является итогом работ большого числа ученых. Такой интерес вызван не только естественным процессом развития науки [1–17], но и в значительной мере бурным развитием ионно-разрядной технологии [12, 13] и применением разрядных процессов в различных технологических устройствах [18–20], медицине [21], масс-спектрометрах [22] и пр. Подробную информацию о различных приложениях плазменных разрядов можно найти в диссертациях [23–25], обзорах [26, 27] и оригинальных работах [28–68]. Леб указал ряд дискуссионных проблем, таких как физика импульсов Тричеля и эффекта Молтера, проблема первичных зарядов в развитии КР, механизмы элементарных ионно-

разрядных реакций и другие, которые изучались на протяжении десятилетий [3–17] вплоть до настоящего времени [22–68].

Детальные данные ионизационных процессов были получены в ранних исследованиях тлеющих разрядов различных однокомпонентных инертных (Ar, Ne [2, 3, 7]) и двухатомных (N_2 , O_2 , [2, 5, 6], H_2 , N_2 [2, 3]) газов при полых плоских электродах в закрытых стеклянных ячейках [3–5]. Поджог разряда производится введением термоэмиссионных электронов с нити накала. При низких давлениях и больших межэлектродных расстояниях (до 30 см) в этом случае можно применять зондовую методику и масс-спектрометрию и детально получить информацию о разных типах ионизационно-рекомбинационных реакций в различных зонах свечения разряда. Например, в исследовании [5] на электроды подавалось постоянное напряжение до 50 В, измерения производились при давлениях 0.01 и 0.05 мм рт. ст. Для предотвращения радиального движения зарядов использовалось продольное магнитное поле, создаваемое катушками Гельмгольца напряженностью ~100 Гс. Измерялись распределения потенциала в межэ-

лектродном пространстве, токи положительных и отрицательных зарядов в пределах 1–100 мА. Типы ионов определялись масс-спектрометром. При разряде в газе N_2 обнаружены ионы N_2^+ , разряд в газе O_2 состоял из ионов O^- , O_2^- , O^+ , O_2^+ . Были обнаружены и другие типы ионов, однако концентрация указанных ионов в обоих газах составляла до ~90%. Визуально установлено, что вблизи катода образуется тонкий темноватый слой, за которым межэлектродная область светится в видимом спектре (в случае O_2 свечение голубого цвета за счет возбуждения ионов O^- , а страты серо-голубые; в газе N_2 отрицательное свечение темно-голубое, страты оранжевые). Это наблюдение имеет важное значение, так как из-за малых размеров короны на кончиках игл можно снять только интегральный спектр, однако визуально по цветовой окраске можно найти распределения ионных компонентов в ионизационной зоне КР. Обнаружено, что концентрация ионов O_2^- примерно в 10 раз превышает концентрацию O^- . Отметим, что энергия связи электрона в ионе O^- составляет 1.46 эВ, а в ионе O_2^- 0.42 эВ [4], поэтому ион O^- должен быть более устойчив по отношению к отлипанию электрона при столкновениях. Это можно объяснить тем, что концентрация атомов кислорода O быстро уменьшается за счет образования озона O_3 , что и понижает концентрацию O^- .

Данные по ионизации однокомпонентных газов при низких давлениях являются основой при изучении ионизации многокомпонентных газов при атмосферном давлении, например воздуха, в котором основные ионизационные реакции происходят между молекулами азота N_2 и кислорода O_2 . Поэтому ионизированное состояние воздуха относится к азотно-кислородной плазме (АКП). Следует отметить анализ [16], где ионизационные процессы в АКП включают более десятка плазмохимических реакций с участием свыше ста реагирующих частиц ([16], с. 246). На основании многочисленных экспериментальных данных авторы [15, 16] отмечают, в воздухе 1) существуют первичные ионы O^- , O_2^- , 2) за счет ионно-молекулярных реакций генерируются отрицательные O_3^- , O_4^- , NO^- , NO_2^- , NO_3^- и положительные O_2^+ , N_2^+ , NO^+ ионы, 3) первичные электроны образуются за счет столкновения молекул N_2 , O_2 с первичными ионами O^- , O_2^- , 4) столкновение O^- , O_2^- с O_2 приводит к образованию ионов O_3^- , O_4^- . При взаимодействии O_3^- , O_4^- с молекулами углекислого газа CO_2 образуются отрицательные ионы CO_3^- , CO_4^- [4, 16].

Важной характеристикой ионизационных процессов в КР являются пульсации свечения и тока, которые наблюдаются в окрестно-

сти напряжения зажигания короны и наиболее ярко выражены в сильно неоднородных электрических полях типа игла–плоскость [1, 2]. Пульсации часто называют автоколебаниями тока (АКТ) или импульсами Тричеля. Частоты АКТ определяются материалом и полярностью коронирующих электродов, типом и давлением газа, напряженностью поля в ионизационной зоне КР; пульсации исчезают с течением времени [1, 2, 10]. Наличие АКТ указывает на 1) определяющую роль индуцированного зарядами электрического поля, 2) существенную роль физико-химических свойств газа (длины свободного пробега, определяемой давлением; потенциалов возбуждения и ионизации молекул, их химической активности и др.), геометрии и свойств материала коронирующего электрода и структуры его поверхности (наличие дефектов, оксидных пленок, его деградации и т.д.). Во времена Леба считалось, что импульсы Тричеля могут существовать только на катоде в электроотрицательных газах (в воздухе [1, 2, 10, 26–31] или кислороде [1, 32–34]) и связаны с чередованием знаков зарядов на кончике острия [10]. Именно положительный заряд обусловлен накоплением положительных ионов, которые инициируют процесс выбивания из катода вторичных электронов, формирующих отрицательный заряд. Электрическое поле за счет экранировки уменьшается, что приводит к прекращению вторичной эмиссии электронов и вновь накоплению положительных ионов и т.д.

Детально закономерности АКТ в воздухе при атмосферном давлении в системе отрицательная стальная игла–плоскость были изучены в [10]. Результаты измерений обобщены зависимостью $f = K_1 V(V - V_*) / (r_0 d^2)$, где f – частота АКТ, $V(V > V_*)$ – напряжение на электродах, V_* – напряжение зажигания, r_0 – радиус полусферы кончика иглы, d – межэлектродное расстояние, $K_1 \approx 27$ кГц мм³ кВ⁻². Справедливость этой формулы при АКТ в неэлектроотрицательных газах Ar , N_2 при тех же условиях была подтверждена экспериментами [37]. Отличие заключалось в форме импульса, которая зависела от типа газа и геометрии электродной системы. Уменьшение давления или добавление электроотрицательного O_2 в газы Ar и N_2 интенсифицировали амплитуды АКТ.

Таким образом, АКТ наблюдаются в химически активных газах H_2 [9, 23] и N_2 [35–39], причем при плоскопараллельных как отрицательных, так и положительных активных электродах [35, 45]. Следует также отметить схожесть механизмов формирования АКТ и порогового напряжения зажигания отрицательной иглы. Именно при достижении напряженности зажигания E_*

энергии вторичных электронов достаточно для ионизации нейтральных молекул, т.е. формирования ионизационной зоны КР. Формирование АКТ при положительных иглах связывается с процессом фотоионизации [25, 26]. И в этом случае при напряженности E_* энергии электронов и ионов вблизи кончика положительно заряженного острия достаточно для возбуждения нейтральных молекул и ионов, которые при переходе в стабильное состояние излучают УФ-фотоны, способные ионизовать возбужденные молекулы и ионы [25, 26]. Кроме фотоионизации, следует отметить и возможность плазмохимических реакций на стадии темного тока, о чем свидетельствуют эксперименты [57], где показано, что перед зажиганием КР на кончике положительно заряженной иглы в воздухе наблюдается стример.

Эффективным методом получения информации об ионном составе и возбужденных компонентах КР являются масс-спектропия [22] и оптическая спектроскопия воздуха [46–50]. Показано, что в темновой области, предшествующей зажиганию КР, образуются заряды, которые возбуждают нейтральные компоненты с последующим излучением в УФ-спектре [46]. Эти данные позволили разработать оптические детекторы КР в линиях электропередач [51], а масс-спектроскопические исследования обнаружили терминальные (конечные) вредные для здоровья отрицательные ионы окислов азота NO_3^- , $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3$, $\text{HCO}_3^-\text{HNO}_3$ в ионизаторах воздуха при наличии влаги [22].

Еще одно направление изучения КР связано с компьютерным моделированием [23–34, 36–45, 54–64]. В настоящее время численные расчеты при правильном выборе физической и численной моделей обладают большой предсказательной силой. В основном используются две численные модели: трехкомпонентная (general model [28]) и многокомпонентная (detailed model [28]).

В трехкомпонентных моделях [24–33, 40–42] предполагается, что плазма состоит из электронов, положительных и отрицательных ионов. Эти модели характеризуются усредненными значениями параметров ионизационных процессов, которые описываются коэффициентами ионизации, отлипания электронов и рекомбинации заряженных компонентов, зависящих от состава газа и определяемых в экспериментах. Моделирование успешно использовалось для объяснения механизма формирования импульсов Тричеля [24–33, 40–42], расчетов потоков заряженных струй — электрического ветра (ЭВ) [26, 54–61], а также влияния ЭВ на форму АКТ [62–64]. Эффективно моделируются струи ЭВ в воздухе от игл [26], так как вне зоны ионизации

преобладают ионы O_3^- , действие на которые кулоновской силы формирует структуру заряженной струи.

В многокомпонентных моделях [23, 28, 34, 43–45] учитывается компонентный состав газа и реакции ионизации между электронами и нейтральными или ионными компонентами, а также взаимодействия между ионами и ионами с нейтральными компонентами с учетом процессов фотоионизации и вторичной эмиссии электронов. При численном моделировании в обеих моделях процесс зажигания отрицательного КР основывается на эффекте вторичной эмиссии электронов с катода. При этом исследователи часто пренебрегают фотоэмиссией электронов и фотоионизацией, ссылаясь на работу [29], в которой показана незначительность влияния этих процессов (порядка 5%) на характеристики КР.

Моделирование на основе многоионных моделей показало хорошее соответствие с экспериментальными данными в системах «острый отрицательный электрод — заземленный плоский или слабо искривленный электрод». Например, при ионизации газа O_2 в озонаторе типа «провода на оси цилиндра» во внешней зоне отрицательного КР на проволоке радиуса 0.5 мм в слабых полях (напряжение — порядка 2 кВ) наблюдаются ионы O^- , O_3^- , а в сильных (более 5 кВ) — избыток ионов O_3^- [34]. Как и в случае тлеющего разряда в газе O_2 [4], этот эффект объясняется уменьшением концентрации O за счет реакции $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$, приводящей к интенсивной генерации озона. Есть убедительное согласование расчета с экспериментальными данными [10] по импульсам Тричеля в воздухе в системе отрицательная игла—пластина. Характерным примером являются расчеты [28], в которых исследовалось влияние азота и кислорода в системе отрицательная игла—плоскость на формирование импульсов Тричеля и временном распределении ионов вблизи полусферы (радиус — 35 мкм) кончика острия на временном промежутке импульса длительностью ~ 0.02 мкс. Отметим, что период следования импульсов ~ 1 мкс, т.е. частота ~ 1 МГц, при межэлектродном расстоянии 6 мм и напряжении 5.5 кВ. Показано, что на форму импульса и частоту АКТ оказывает основное влияние концентрация кислорода. Это можно использовать в качестве регулятора характеристик разряда при различных применениях. Например, в масс-спектрометрии в атмосферных условиях эти разряды используются в качестве источников мягкой ионизации [54, 55], для регулирования разряда можно применять примеси кислорода в плазмообразующем газе [56]. В заключение отметим, что в расчетной модели используется 17 компонентов и

93 типа реакций. Это требует больших вычислительных затрат. Например, в расчетах с использованием COMSOL Multiphysics на мобильной рабочей станции Lenovo, оснащенной процессором Intel® Core™ i7-9850H [28], время счета составляет 71 ч.

Важнейшей проблемой численного моделирования является задание начальных и граничных условий на кончике и в приповерхностной области иглы. Начальные условия связаны с так называемыми первичными или фоновыми электронами и ионами [29, 57, 65–67]. Принято считать, что фоновые заряды влияют только на процесс зажигания и не влияют на характеристики КР. Поэтому при численном моделировании в начальных условиях для электронов обычно принимается модельное (гауссово) распределение электронов в окрестности кончика иглы с максимальным значением концентрации $n_{\max} = 10^6 \text{ м}^{-3}$ [25, 29, 65]. При тонких иглах с малым радиусом кончика полусферы порядка 100 мкм и менее и межэлектродных расстояниях ~1 см определяющим фактором зажигания КР является электронная автоэмиссия, которая существенно зависит от микрошероховатости поверхности иглы [44]. На процесс образования первичных зарядов могут влиять поверхностные электроны (ПЭ) на катоде, которые образуются под действием высоковольтного внешнего поля [69, 70]. Отметим также влияние микрошероховатостей на поверхностях отрицательных электродов, которые являются источниками инжекции электронов [71–73]. В газах на шероховатостях формируются так называемые микроплазменные разряды [62–64], приводящие к деградации поверхности [52, 53]. Высокая плотность тока на микрон неоднородностях приводит к их локальному нагреву и оплавлению, что при длительном использовании электродов ведет к их полной деградации.

Схожие процессы имеют место и в жидких диэлектриках (ЖД) при наличии электроотри-

цательной примеси. Например, от игольчатого катода развивается интенсивное струйное ЭГД-течение, сопровождаемое квадратичной вольт-амперной характеристикой (ВАХ) [73]. И это не случайно, так как генерация ионов в темновой области в газах при атмосферном давлении и в растворах ЖД с электроотрицательной примесью имеют одинаковую природу, обусловленную захватом с поверхности катода поверхностных электронов электроноакцепторами (O_2 в газах, молекулярным йодом I_2 , растворенным в ЖД [74, 75]).

Несмотря на многочисленные исследования, мало изученными остаются такие проблемы, как механизм порогового зажигания КР и возникновение темнового тока. Эти эффекты тесно связаны с независимостью напряжения зажигания U_* от материала отрицательного электрода. В настоящей работе дается новое толкование указанных проблем на основе активной роли поверхностных процессов, в частности роли ПЭ на катоде. Измеряются напряжения зажигания и влияние КР на деградацию и поверхностную структуру разных типов электродов (Fe, Cu, Al). Для изучения нелинейных эффектов приводятся видео-данные по формированию короны, стримеров. Снимками высокой разрешимости кончиков игл показано, что деградация электродов происходит за счет локальных высокотемпературных процессов. Параллельно изучаются оптические спектры излучения и частоты излучаемого звука в зависимости от прикладываемого напряжения U как в окрестности напряжения зажигания U_* , так и при развитии КР.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ КР В СИСТЕМЕ ИГЛА–ПЛОСКОСТЬ

1.1. Приготовление электродов. Использовались три типа электродов, изготовленные из проволоки углеродистой стали (Fe), меди (Cu) и алюминия (Al). Форма и размеры показаны на рис. 1. Конусы заострений изготавливались на

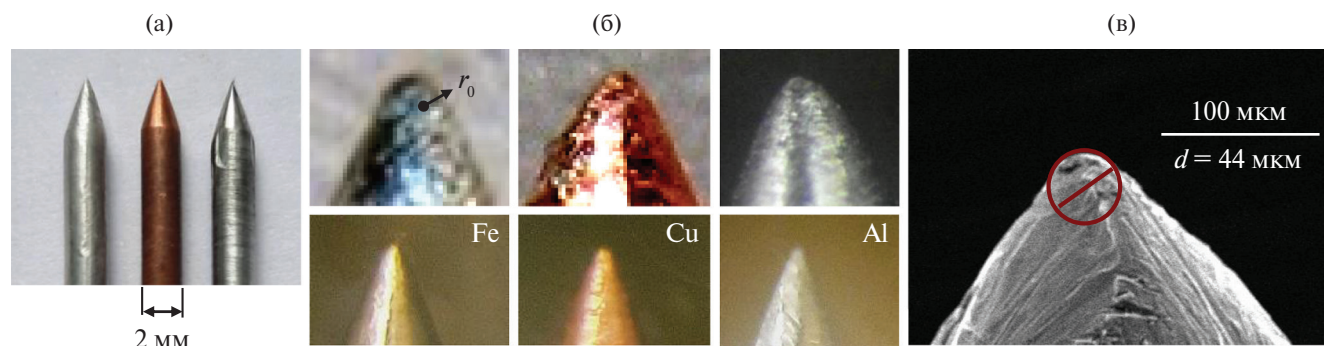


Рис. 1. Игольчатые электроды: (а) — общий вид, (б) — форма заострений и кончиков игл (увеличение оптическим микроскопом), (в) — электронное фото кончика Fe-иглы.

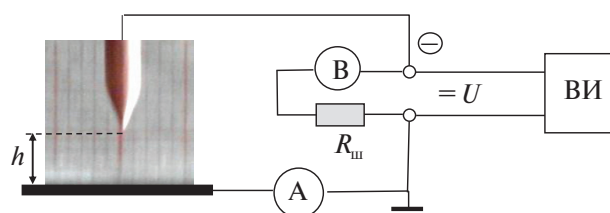


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:
В – киловольтметр, А – амперметр.

станке, затем дорабатывались вручную под микроскопом и шлифовались наждачной бумагой с размером зерен 10–25 мкм. Средний радиус закруглений кончиков составлял $r_0 = 22$ мкм. Угол заострения равен 30° .

1.2. Измерение ВАХ и пульсаций тока. Информацию о распределении плотностей зарядов и механизма зажигания КР можно получить из вольт-амперных характеристик. Измерения ВАХ производились в системе электродов отрицательная игла–плоскость при атмосферном давлении. Схема установки представлена на рис. 2. Ток измерялся мультиметром MAS 830L. В режиме измерения темнового тока применялись мультиметр DT9208A и пикоамперметр Keithley 6487. Обратим внимание, что в схеме не используется балластное сопротивление, которое ограничивает ток при появлении пробоя. Сопротивление шунта $R_{ш}$ составляло 224 МОм, сопротивление катушки вольтметра 2.16 кОм. Тарирование показаний стрелочного вольтметра осуществлялось с помощью электростатического киловольтметра С 75.

На рис. 3 представлены результаты измерения ВАХ отрицательной короны при различных материалах остриевых электродов и межэлектродных расстояниях $h = 10$ (рис. 3а) и 7 мм (рис. 3б). Точковые координаты каждой точки графиков определялись средним арифметическим по максимальному и минимальному показаниям прибора. Результаты измерений показали, что в момент появления КР имеют место сильные флуктуации тока и свечения. Появление неустойчивостей обусловлено возникновением АКТ, механизм которых рассмотрен во Введении. Из рис. 3 видно, что напряжение зажигания не зависит от расстояния до анода. Этот эффект согласуется с данными [9] и объясняется следующим образом. Кончик иглы близок к полусфере (рис. 1), поэтому критическая напряженность оценивается как $E_* = U_*/r_0$. Согласно ВАХ, имеем $U_* \sim 3$ кВ и при $r_0 = 22$ мкм получаем $E_* = 1.3$ МВ/см. При таких значениях E_* основным механизмом генерации электронов является холодная эмиссия с микровыступов [13]. Подобные микровыступы оплавляются, хаотиче-

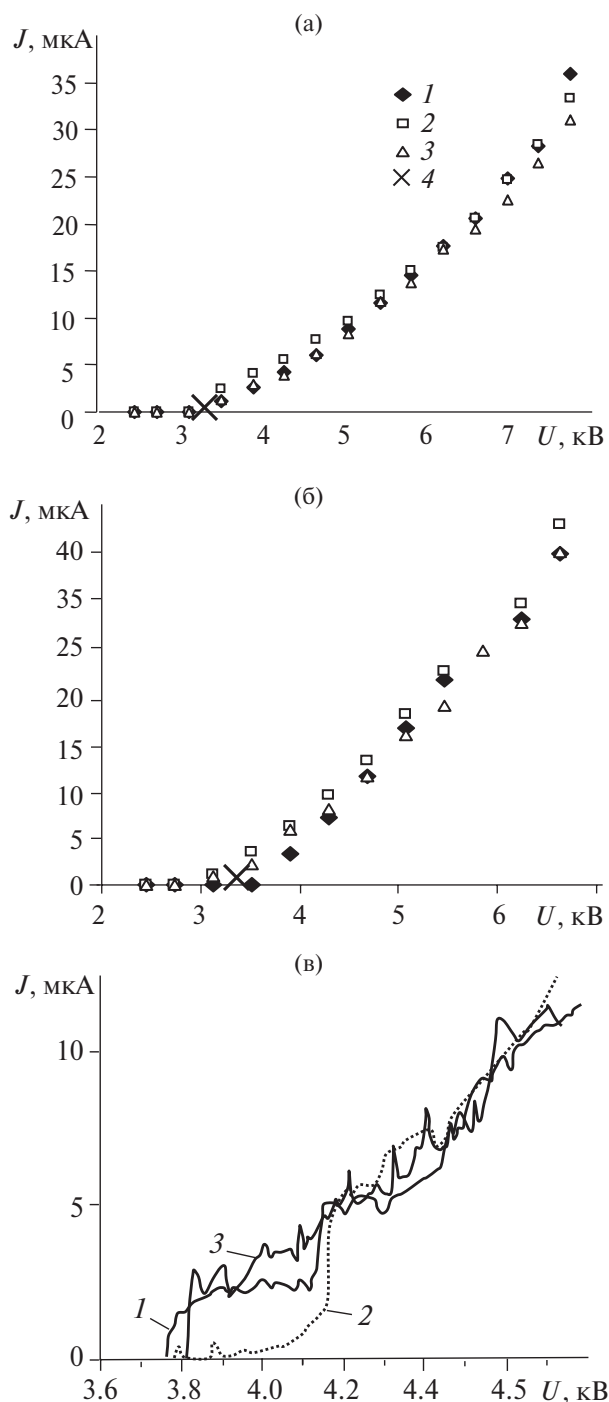


Рис. 3. Усредненные (а), (б) и неусредненные ВАХ (в) при $h = 10$ (а) и 7 мм (б): 1 – Fe, 2 – Cu, 3 – Al, 4 – область флуктуационной неустойчивости.

ски перемещаясь по поверхности кончика катода (см. разд. 1.5). Это, в свою очередь, приводит к флуктуациям тока и свечения в момент зажигания КР.

Неусредненные ВАХ показаны на рис. 3в. В этом случае $h = 6$ мм, $r_0 = 200$ мкм, использовался источник высокого напряжения Пла-

зон ИВНР-5/50 в режиме линейного возрастания напряжения. Показания тока снимались через каждые 10 В. Из рис. 3в видно, что флуктуации тока имеют нерегулярный характер. Это соответствует нерегулярному появлению инжектирующих электронов с микронеоднородностей на кончиках игл. Рис. 4. показывает пульсации тока во времени при стальной игле и $U = 5.3$ кВ, $h = 10$ мм, $r_0 = 22$ мкм, частота пульсаций при длительном горении КР (≥ 1 мин) составляет $\nu \sim 400$ Гц. Низкое значение частоты объясняется уплощением кончика иглы при его деградации. Пульсации тока сопровождаются характерным звуковым шипением, спектр которых определяется спектром пульсаций тока. Измерение проведено виртуальным осциллографом в режиме Transient Recorder.

Оценки показывают, что механизм зажигания КР в системе отрицательная игла–плоскость с радиусом закругления кончика иглы $r_0 = 22$ мкм связан с эмиссией электронов с кончиков игл. Из рис. 3 следует $U_* \sim 3$ кВ, а напряженность поля зажигания КР на кончиках игл при $h = 10$ и 7 мм равна $E_* \cong U_* / r_0 = 1.3$ МВ/см, при которой развивается холодная эмиссия электронов. Видно, что в пределах $U \cong (3-6)$ кВ ВАХ линейные, при $U > 6$ кВ начинает формироваться нелинейность. Эти закономерности показывают, что линейные участки ВАХ соответствуют омической проводимости. Действительно, в воздухе при атмосферном давлении образуются в основном ионы кислорода O^+ , O_2^+ , порядок подвижности b которых в инертных газах и газе O_2 составляет $b \cong 20$ см²/(В с) ([14], с. 415, 416). Типичная скорость движения заряженной струи от иглы имеет порядок до 11 м/с при $U = 15.8$ кВ и $h \sim 1$ см [26]. Дрейфовая скорость ионов $V = bE$ на расстоянии от кончика иглы $x = 2$ мм и $U = 3$ кВ ($E = 10$ кВ/см) составляет ~ 2 км/с, что значительно превышает конвективную составляющую тока. Поэтому плотность тока в центральной части струи при постоянной генерации зарядов в ионизационной зоне пропорциональна напря-

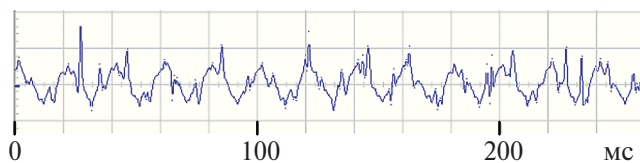


Рис. 4. Пульсации тока, обуславливающие излучение звука.

женности поля, что и обуславливает линейность ВАХ при $U \cong (3-6)$ кВ.

1.3. Развитие КР и нелинейные эффекты в стримерах. Как отмечено во Введении, с развитием ионизационных процессов изменяется цвет свечения КР, по которому можно судить о типах ионов и их распределении в ионизационной зоне. Результаты изменения характера свечения КР при Fe-электроде и $h = 10$ мм представлены на рис. 5.

Измерения показали, что в пределах напряжений $0 \leq U \leq U_*$ наблюдается так называемый темновой ток, при котором отсутствует свечение. При $U = U_* = 5.3$ кВ вначале появляется сине-голубое свечение (рис. 4а), яркость которого усиливается по мере увеличения напряжения U . Используя [5], можно сделать вывод, что при $U \sim U_*$ начинают образовываться отрицательные ионы кислорода O^- , O_2^- . При этом в момент зажигания цвет короны голубой, т.е. в КР преобладают ионы O_2^- . С повышением U до 5.7 кВ на кончике иглы появляется яркое белое свечение, окруженное голубым (рис. 4б). Это свечение показывает, что вблизи кончика острая игла начинает излучаться сплошной белый спектр, т.е. в этой области происходит интенсивная ионизация молекул азота и кислорода. С дальнейшим увеличением U размеры белого и голубого свечений возрастают (рис. 4в–4д). При этом в области напряжений $U = 6.4-7.6$ кВ на границах белого свечения и появляются бело-голубые пятна (рис. 4в, 4г). Это указывает на неравномерность ионизационных процессов в ионизационной зоне КР. Наконец, в области сильных полей об-

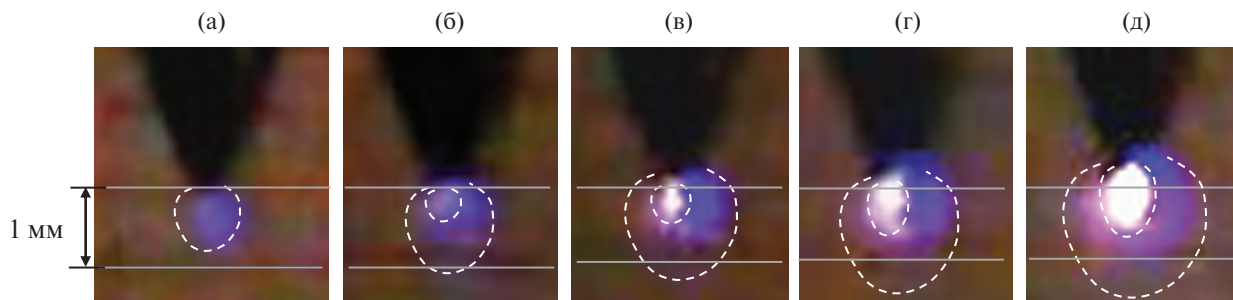


Рис. 5. Развитие КР с увеличением напряжения на кончике иглы (Fe) при $h = 10$ мм: (а) — $U = 5.3$ кВ, (б) — 5.7, (в) — 6.4, (г) — 7.6, (д) — 11.6.

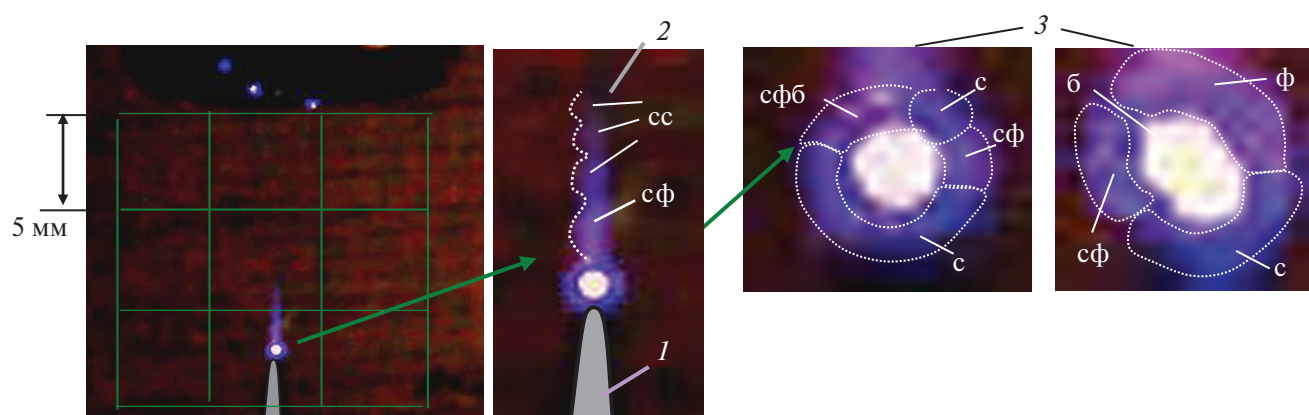


Рис. 6. Структура стримера в системе электродов игла–кольцо: 1 – игла, 2 – цепочечный стример, 3 – изменение короны с повышением напряжения (слева направо); цвета: б – белый, с – синий, ф – фиолетовый, сс – светло-синий.

ласть белого свечения окружена пурпурным слоем (рис. 4г), что свидетельствует о преобладании ионов азота в области пурпурного свечения [5]. Отметим, что подобные картины развития КР наблюдаются и при электродах из Си и Al.

Известно, что при диаметрах стержней в несколько мм и больших углах заострений, например $\alpha \geq 30^\circ$, стримеры не образуются [9]. Наблюдения авторов подтверждают эту закономерность. Стримеры можно видеть при тонких (швейных) иглах с малыми углами α либо при слабо искривленных электродах с поверхностными дефектами (см. ниже). Например, в системе отрицательная игла–кольцо с межэлектродным расстоянием 1.2 см и напряжением 5 кВ на кончике иглы образуется сферическая ионизационная область, из которой вытягивается цепочечный стример (рис. 6). Видно, что верхняя часть зоны ионизации и начало стримера имеют пурпурный оттенок, а вдоль стримера он изменяется от светло-фиолетового до светло-синего. Это показывает, что начало стримера обогащено положительными ионами азота, а верхняя

часть – отрицательными ионами кислорода. Цепочечная структура стримера изменяется с течением времени и, по мнению авторов, объясняется пульсациями тока или газодинамической неустойчивостью.

1.4. Измерение спектров КР. Одновременно с анализом появления и развития КР производилось измерение спектральных характеристик спектрометром HR2000+ (Ocean Optic). Результаты измерений в окрестности напряжения зажигания $U \sim U_*$ и выше представлены на рис. 7а. Видно, что спектр дискретный и происходит в основном УФ-излучение за счет возбуждения молекул N_2 . При развитом коронном разряде ($U = 6$ кВ) появляются сплошной видимый и ИК-спектры с усилением ИК-излучения. Эти данные согласуются с результатами работы [46], в которой измерялся спектр излучения отрицательной иглы в воздухе при атмосферном давлении в темновой области, т.е. при $U \leq U_*$. Из рис. 7 следует, что интенсивность УФ-излучения преобладает и в области $U > U_*$, т.е. при развитом КР.

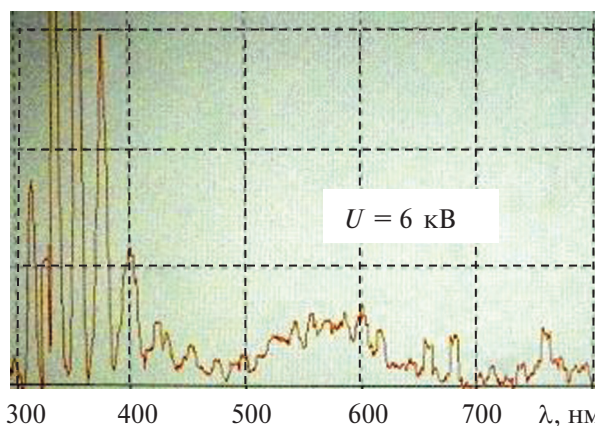
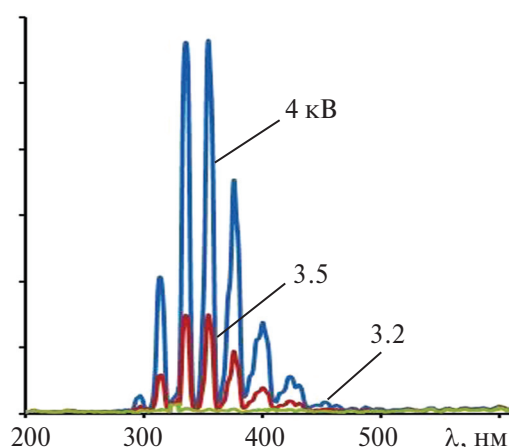


Рис. 7. Спектры излучения КР в темновой (а) и видимой частях спектра (б); по вертикали – произвольные единицы измерения интенсивности.

1.5. Деградация игл. Зажигание КР сопровождается распылением кончиков отрицательных игл (рис. 8). Наиболее интенсивное разрушение в течение 10 мин наблюдается у Cu- и Al-игл, а у Fe-иглы разрушается только верхушка кончика, причем на боковой стороне кончика образуются две зоны: без оксидной пленки (рис. 8в; зона А) и с оксидной пленкой с характерными цветами побежалости (рис. 8в; зона В). Фото электронного микроскопа показало, что на поверхности кончика Fe-иглы происходит оплавление и образуются кратеры (рис. 8г). Эти данные демонстрируют, что металлические электроды с высокой температурой плавления более устойчивы к деградации под действием КР.

2. ИССЛЕДОВАНИЯ КР В СИСТЕМЕ ШАРИК–ПЛОСКОСТЬ

2.1. ВАХ при зажигании КР. Исследования с мало искривленными электродами интересны тем, что механизм зажигания КР не связан с холдной эмиссией электронов, а обусловлен появлением отрицательных ионов за счет захвата ПЭ кислородом или при плазмохимических поверхностных реакциях. В качестве таких электродов можно использовать металлические шарики [57]. В данном случае в качестве катода использовался стальной шарик диаметром 2 мм, в качестве анода — стальная пластина. ВАХ снимались при расстояниях $h = 7$ и 4 мм. Результаты измерений ВАХ представлены на рис. 9.

ВАХ на рис. 9 подобны ВАХ игольчатых катодов (рис. 3), что показывает идентичность ионизационных процессов. Именно генерация зарядов происходит в приэлектродной зоне свечения КР, развитие которой при увеличении напряжения показано на рис. 10. Из рис. 10а видно, что при $h = 7$ мм и средней напряженности $E = U/h \approx 11$ кВ/см на поверхности шарика возникает тонкий ионизационный слой, а с повышением напряженности до $E \approx 13$ кВ/см появляется точечная зона свечения (рис. 10б). С дальнейшим повышением напряжения число светящихся точек увеличивается (рис. 10в, $E \approx 15$ кВ/см), причем наблюдаются их хаотические перемещения по поверхности шарика. Этот эффект обусловлен процессом хаотического оплавления микробугорков и появлением микрократеров на поверхности шарика (рис. 10г), которые образуются на металлическом катоде в сильных полях даже в вакууме [15].

2.2. ВАХ в темновой области. Использование катода в форме шарика увеличивает площадь поверхностных ионизационных процессов, что позволяет измерять ВАХ в темновом режиме. Измерения ВАХ проводились при межэлектродном расстоянии 0.2 мм от анода (рис. 11а) пи-

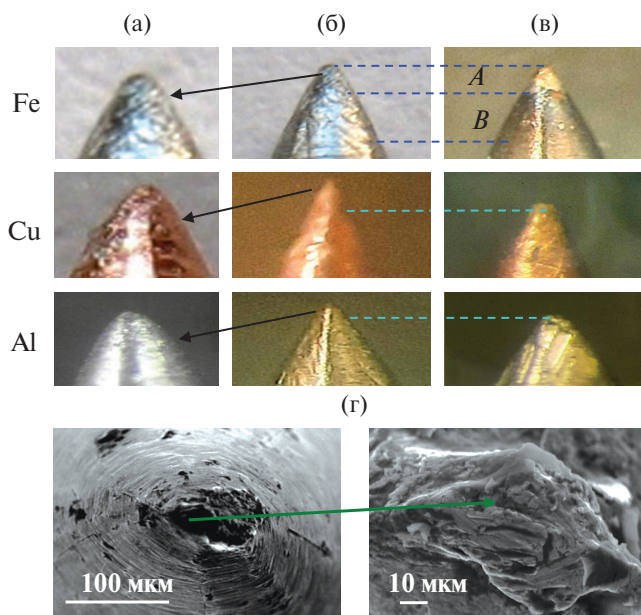


Рис. 8. Деградация электродов (вид сбоку): (а) — форма кончиков, (б) — до КР, (в) — после КР в течение 10 мин, (г) — оплавление кончика Fe-иглы (вид сверху).

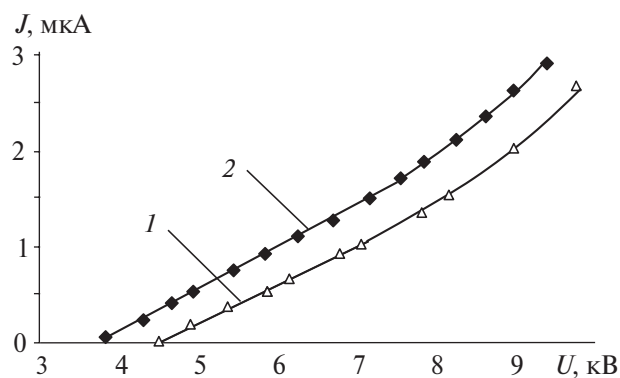


Рис. 9. ВАХ шарика: 1 — $h = 7$ мм, 2 — 4 мм.

коамперметром Keithley 6487. Результаты измерений представлены в таблице, ВАХ темнового тока — на рис. 11б, причем максимальная напряженность поля в межэлектродном зазоре вычислялась как $E_{\max} = U/h$. ВАХ темнового тока показывает на поверхности катода медленное спадание тока (рис. 11б), которое может быть объяснено адсорбцией молекул кислорода O_2 по концепции формирования импульсов Тричеля [1]. Далее происходит реакция захвата ПЭ с образованием отрицательных ионов O_2^- по реакции $O_2 + e_s^- \rightarrow O_2^-$ и одновременное окисление поверхности. Это приводит к снижению концентрации ПЭ и, как следствие, уменьшению тока. Отметим, что на поверхности шарикового катода даже в режиме развитого КР максимальная напряженность $E_{\max}$ значительно меньше полей,

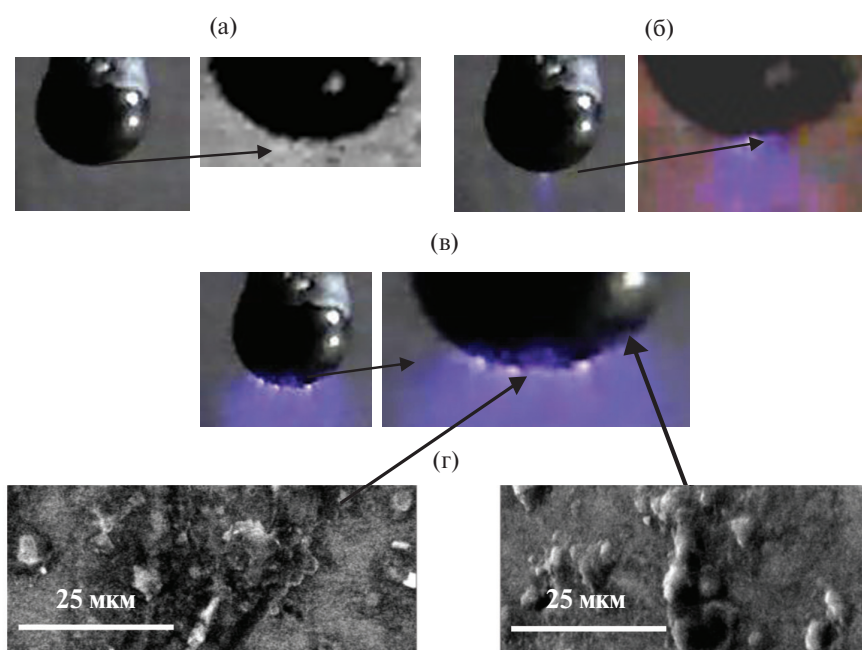


Рис. 10. Развитие ионизационной зоны шарика.

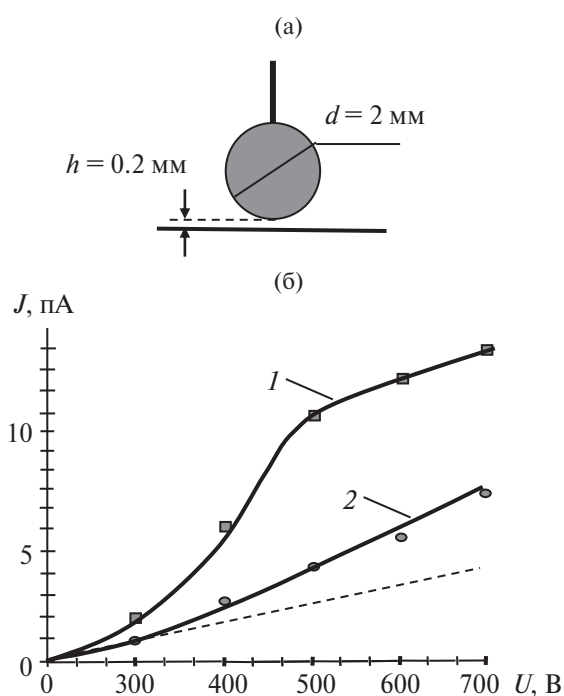


Рис. 11. Электродная система для измерения (а) и ВАХ (б) темнового тока: 1 – ВАХ в начальный момент времени, 2 – через 15 с.

при которых имеет место холодная эмиссия (см. таблицу). Поэтому в темновой токовой области холодная эмиссия может протекать только на микронеоднородностях чрезвычайно малых размеров, заостренность которых из-за процессов оплавления исчезает (рис. 10г). Как следствие,

Усредненные результаты измерений ВАХ темновой области

U , В	$E_{\max}$, кВ/см	J , пА, $t = 0$ с	J , пА, $t = 15$ с
300	15	2.1	1.0
400	20	6.0	2.5
500	25	10.8	3.8
600	30	12	5.1
700	35	13.5	7.0

холодная эмиссия в процессе образования ионов O_2^- не может играть определяющей роли. Наиболее вероятным, по мнению авторов, является генерация ионов O_2^- при захвате ПЭ электронов с катода. Теория этого процесса будет обсуждаться в продолжении данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зажигание отрицательного КР при малых радиусах кончиков заострений игл (r_0 составляет менее десятков мкм) обусловлено холодной эмиссией электронов с последующей ударной ионизацией нейтральных молекул. При слабо искривленных электродах появление отрицательного КР обусловлено захватом ПЭ электроотрицательными молекулами газа с последующими плазмохимическими реакциями. Формирование ПЭ зависит от множества факторов: наличия и структуры оксидных пленок (шероховатости, дефекты и т.д.), определяющих работу выхода элек-

тронов и формирующих локальные поля на кончиках микроострий. Стримеры в КР при игольчатых электродах появляются только при малых углах заострения, а при больших ($\geq 30^\circ$) не образуются. При слабо изогнутых электродах на поверхностных дефектах появляются микрозаряды, которые с повышением напряжения трансформируются в стримеры. Нелинейные эффекты при движении зарядов в стримере могут формировать цепочечную структуру распределения плотности зарядов вдоль стримера (аналог эффекта Ганна в полупроводниках). По результатам измерения темновых отрицательных ВАХ можно определять концентрацию ПЭ и инжекционные токи. С течением времени электроды деградируют за счет появления локального высокотемпературного нагрева. Деградация усиливается с повышением напряжения, что выражается в распылении кончиков заострений, и происходит оплавление поверхности электрода. В темновой области отрицательного КР ($U < U_*$) излучаются фотоны в УФ-спектре, а при $U > U_*$, кроме УФ-фотонов, излучаются фотоны в видимой и ИК-областях спектра (U_* — напряжение зажигания КР). Флуктуации свечения обусловлены хаотической динамикой формирования инжекционных центров (оплавленных бугорков — эктонов) на поверхности коронирующего электрода. Зажигание КР сопровождается низкочастотным излучением звука с частотой порядка 400 Гц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение № 075-15-2021-1213).

Авторы признательны сотрудникам наноцентра ЮЗГУ А.П. Кузьменко и М.А. Пугачевскому за стимулирующую поддержку и благодарны М.А. Пугачевскому за измерение спектральных характеристик КР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леб Л. Основные процессы электрических разрядов в газах. М.—Л.: Гостехиздат, 1950. 672 с.
2. Weissler G.L. Positive and Negative Point-to-plane Corona in Pure and Impure Hydrogen, Nitrogen, and Argon // Phys. Rev. 1943. V. 63(3-4). P. 96.
3. Клярфельд Б.Н., Гусева Л.Г., Покровская-Соболева А.С. Тлеющий разряд при низких давлениях и плотностях тока до 0.1 А/см^2 // ЖТФ. 1966. Т. 36. № 4. С. 704.
4. Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978. 176 с.
5. Thompson J.B. Electron Energy Distribution in Plasmas. IV. Oxygen and Nitrogen // Proc. Roy. Soc. (London). 1961. V. A 262. P. 503.
6. Thompson J.B. The Ion Balance of the d.c. Glow Discharge // Proc. Roy. Soc. (London). 1961. V. A 262. P. 519.
7. Twiddy N.D. Electron Energy Distributions in Plasmas. III. The Cathode Regions in Helium, Neon and Argon // Proc. Roy. Soc. (London). 1961. V. A 262. P. 379.
8. Френсис Г. Ионизационные явления в газах. М.: Атомиздат, 1964. 207 с.
9. Мик Дж., Крегс Дж. Электрический пробой в газах. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 605 с.
10. Lama W.L., Gallo C.F. Systematic Study of the Electrical Characteristics of the Trichel Current Pulses from Negative Needle-to-plane Coronas // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 103.
11. Sigmond R.S. Electrical Breakdown of Gases. N.Y.: Wiley, 1978. 319 p.
12. Брюининг Г. Физика и применение вторичной электронной эмиссии. М.: Сов. радио, 1958. 192 с.
13. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
14. Смирнов Б.М. Физика слабоионизованного газа. В задачах с решениями. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985. 424 с.
15. Мнацаканян А.Х., Найдис Г.В., Солозобов Ю.М. К теории коронного разряда в нагретом воздухе // ТВТ. 1986. Т. 24. № 6. С. 1060.
16. Мнацаканян А.Х., Найдис Г.В. Процессы образования и гибели частиц в азотно-кислородной плазме // Химия плазмы. Сб. ст. Вып. 14 / Под общ. ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоиздат, 1987. С. 296.
17. Александров Н.Л., Высыкайло Ф.И., Исламов Р.Ш., Кочетов И.В., Напартович А.П., Певгов В.Г. Функция распределения электронов в смеси $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ // ТВТ. 1981. Т. 19. № 1. С. 22.
18. Верещагин И.П. Коронный разряд в аппаратах электронно-ионной технологии. М.: Энергоатомиздат, 1985. 160 с.
19. Рубашов И.Б., Бортников Ю.С. Электрогазодинамика. М.: Атомиздат, 1971. 168 с.
20. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ, 1987. 237 с.
21. Сирота Т.В., Сафронова В.Г., Амалина А.Г. и др. Влияние отрицательных аэроионов на органы дыхания и кровотока // Биофизика. 2008. Т. 53. № 5. С. 886.
22. Nagato K., Matsui Y., Miyata T., Yamauchi T. An Analysis of the Evolution of Negative Ions Produced by a Corona Ionizer in Air // Int. J. Mass Spectrometry. 2006. V. 248. Iss. 3. P. 142.
23. Farouk T. Modeling and Simulations of DC and RF Atmospheric Pressure Non-thermal Micro Plasma Discharges: Analysis and Applications // A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University. 2009. 352 p.
24. Sattari Paria. FEM-FCT Based Dynamic Simulation of Trichel Pulse Corona Discharge in Point-Plane

- Configuration // Electronic Thesis and Dissertation Repository. 2011. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/215>
25. *Dordizadeh P.* Numerical and Experimental Study of the Trichel Pulses in Needle-plane Geometry // Electronic Thesis and Dissertation Repository. Western University (Scholarship@Western). 2016. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/4167>
 26. *Стишков Ю.К., Самусенко А.В., Ашихмин И.А.* Коронный разряд и электрогазодинамические течения в воздухе // УФН. 2019. Т. 188. № 12. С. 1331.
 27. *Asipuela A., Iváncsy T.* Study and Numerical Simulation of Negative and Positive Corona Discharge: A Review. Periodica Polytechnica // Electrical Engineering and Computer Science. 2022. V. 66. № 3. P. 294.
 28. *Salah Walid S., Gazeli O., Lazarou C. et al.* Investigation of Negative Corona Discharge Trichel Pulses for a Needle-plane Geometry Via Two Numerical 2D Axisymmetric Models // AIP Adv. 2022. V. 12. P. 105123.
 29. *Dordizadeh P., Adamiak K., Castle P.* Study of the Impact of Photoionization on Negative and Positive Needle-plane Corona Discharge in Atmospheric Air // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 065009.
 30. *Tran T.N., Golosnoy I.O., Lewin P.L., Georghiou G.E.* Numerical modelling of negative discharges in air with experimental validation // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44 (1). P. 15203.
 31. *Sui J., Panlong A., Liu Z.* The Research on the Microscopic Mechanism and Dynamical Characteristics of DC Positive Corona Discharge in Pure O₂ // IEEE Access. 2021. V. 9. DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3125855.
 32. *Morrow R.* Theory of Negative Corona in Oxygen // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 1799.
 33. *Morrow R.* The Theory of Positive Glow Corona // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 3099.
 34. *Yanallah K., Pontiga F., Castellanos A.* Numerical Simulation of an Oxygen-fed Wire-to-cylinder Negative Corona Discharge in the Glow Regime // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 5. P. 55201.
 35. *Akisev Y.S., Grushin M.E., Karal'nik V.B., Trushkin N.I.* Pulsed Mode of a Negative Corona in Nitrogen. I. Experiment // Plasma Phys. Rep. 2001. V. 27. № 6. P. 520.
 36. *Akisev Y.S., Grushin M.E., Karal'nik V.B., Trushkin N.I.* Pulsed Mode of a Negative Corona in Nitrogen. II. Numerical Calculations // Plasma Phys. Rep. 2001. V. 27. № 6. P. 532.
 37. *Zhang Yu, Qing Xia, Zhaorui Jiang, Jiting Ouyang.* Trichel Pulse in Various Gases and the Key Factor for its Formation // Sci. Rep. 2017. V. 7. 10135. DOI:10.1038/s41598-017-10118-2.
 38. *Černák M., Hosokawa T.* Similarities between the Initial Phase of a Transient Nonuniform Glow Discharge in Nitrogen and the Negative Corona Trichel Pulse Formation in an Electronegative Gas // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52(3). P. 185.
 39. *Černák M., Hosokawa T.* The First Trichel Pulse of Negative Corona Discharge in N₂ with a Small Admixture of SF₆ // Czech. J. Phys. B. 1989. V. 39 (9). P. 1032.
 40. *Lu B.X., Zhu J.J.* Comparison of Discharge Mechanism of Negative Corona between Hyperboloid and Hemispherical Electrodes // IP Advances. 2018. V. 8. P. 125206.
 41. *Shaygani A., Adamiak K.* Numerical Approaches in Simulating Trichel Pulse Characteristics in Point-plane Configuration // J. Phys. D: Appl. Phys. 2023. V. 56. P. 385202.
 42. *Akisev Y.S., Grushin M.E., Kochetov I.V. et al.* Negative Corona, Glow and Spark Discharges in Ambient Air and Transitions between Them // Plasma Sources Sci. Tech. 2005. V. 14(2). P. 18.
 43. *Chen X., Lan L., Lu H. et al.* Numerical Simulation of Trichel Pulses of Negative DC Corona Discharge Based on a Plasma Chemical Model // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 39. P. 5202.
 44. *Kokovin A.O., Kozyrev A.V., Kozhevnikov V.Yu.* Simulation of Negative Corona Discharge in Atmospheric Air: from Mode of Trichel Pulses to Stationary Discharge // J. Phys. Conf. Ser. 2021. 2064 012024.
 45. *Xia Q., Zhang Y., Feng H. et al.* Comparison between Trichel Pulse in Negative Corona and Self-pulsing in Other Configurations // Phys. Plasmas. 2018. V. 25. P. 023506.
 46. *Feng Y., Cai Z., Yuan S. et al.* Investigating the Influence of Free-Electron Pulses and Neutral Excited Species Formation on Discharge Development: By PD Quantum Optics Analysis and Plasma Simulation // IEEE Access. 2024. V. 12. 54510. DOI:10.1109/IEEEACCESS.2024.3387872.
 47. *Zhang X., Liu H., Ren J. et al.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy Quantitative Analysis of SF₆ Partial Discharge Decomposition Components // J. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. 2015. V. 136. P. 884.
 48. *Zhao Y., Wang X., Dai D. et al.* Partial Discharge Early-warning Through Ultraviolet Spectroscopic Detection of SO₂ // J. Measurement Sci. Technol. 2014. V. 25(3). P. 035002.
 49. *Luo Z.-C., Han F.-Y., Tang B. et al.* Optical Properties and Decomposition Mechanisms of SF₆ at Different Partial Discharge Determined by Infrared Spectroscopy // J. AIP Advances. 2018. V. 8. P. 6.
 50. *Tang B., Han D., Li Y. et al.* Analysis on Characteristic Emission Spectrum of SF₆ under 50 Hz AC Corona Discharge[C] // IEEE Electrical Insulation Conf. (EIC). IEEE. 2021. P. 711.
 51. *Xia C., Ren M., Chen R. et al.* Multispectral Optical Partial Discharge Detection, Recognition, and Assessment // IEEE Trans. Instrum. Meas. 2022. V. 71. P. 1.
 52. *Montanari G.C.* Aging and Life Models for Insulation Systems Based on PD Detection // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 1995. V. 2. № 4. P. 667.
 53. *Sun H., Huang S., Wang Q. et al.* Characteristics of Negative Corona Discharge in Air at Various Gaps // IEEE Transactions Plasma Sci. 2018. V. 47. № 1. P. 736.

54. *Liu L., Becerra M.* An Efficient Model to Simulate Stable Glow Corona Discharges and Their Transition into Streamers // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 10. P. 105204.
55. *Chen S., Nobelen Y., Nijdam S.* A Self-consistent Model of Ionic Wind Generation by Negative Corona Discharges in Air with Experimental Validation // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. № 9. P. 095005.
56. *Guan Y., Vaddi R.S., Aliseda A., Novosselov I.V.* Experimental and Numerical Investigation of Electrohydrodynamic Flow in a Point-to-ring Corona Discharge // *Phys. Rev. Fluids.* 2018. V. 34. P. 043701.
57. *Самусенко А.В., Стишков Ю.К.* Электрофизические процессы в газах при воздействии сильных электрических полей. Уч.-метод. пособ. СПб.: ВВМ, 2012. 592 с.
58. *Ватажин А.Б., Грабовский В.И., Лихтер В.А., Шульгин В.И.* Электрогазодинамические течения. М.: Наука, 1983. 344 с.
59. *Tsubone H., Ueno J., Komeili B. et al.* Flow Characteristics of dc Wire-non-parallel Plate Electrohydrodynamic Gas Pumps // *J. Electrostatics.* 2008. V. 66. P. 115.
60. *Chang J.S., Tsubone H., Chun Y.N. et al.* Mechanism of Electrohydrodynamically Induced Flow in a Wire-non-parallel Plate Electrode Type Gas Pump // *J. Electrostatics.* 2009. V. 67. P. 335.
61. *Zheng C., Xuefeng Z., Yang Z. et al.* Numerical Simulation of Corona Discharge and Particle Transport Behavior with the Particle Space Charge Effect // *J. Aerosol Sci.* 2018. V. 118. P. 22.
62. *Eijkel J.C.T., Stoeri H., Manz A.* A dc Microplasma on a Chip Employed as an Optical Emission Detector for Gas Chromatography // *Analytical Chem.* 2000. V. 72. P. 2547.
63. *Iza F., Hopwood J.* Low-power Microwave Plasma Source Based on a Microstrip Split-ring Resonator // *IEEE Transactions Plasma Sci.* 2003. V. 31. № 4. P. 782.
64. *Moselhy M., Shi W., Stark R.H. et al.* A Flat Glow Discharge Excimer Radiation Source // *IEEE Transactions Plasma Sci.* 2002. V. 30. № 1. P. 198.
65. *Pancheshnyi S.* Role of Electronegative Gas Admixtures in Streamer Start, Propagation and Branching Phenomena // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. P. 645.
66. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. 3-е изд. испр. доп. М.: Интеллект, 2009. 736 с.
67. *Мишугин А.М., Самусенко А.В., Стишков Ю.К.* Задержка зажигания коронного разряда, вызванная недостатком затравочных электронов // *Электронная обработка материалов.* 2016. № 52(6). С. 44.
68. *Осипов В.В.* Самостоятельный объемный разряд // *УФН.* 2000. Т. 170. № 3. С. 325.
69. *Добровольский В.Н., Литовченко В.Г.* Перенос электронов и дырок у поверхности полупроводников. Киев: Наукова думка, 1985. 191 с.
70. *Волков В.А., Петров В.А., Сандомирский В.Б.* Поверхность с высокими кристаллографическими индексами — сверхрешетка для двумерных электронов // *УФН.* 1980. Т. 31. № 3. P. 423.
71. *Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И.* Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах // *УФН.* 1983. Т. 139. Вып. 2. С. 265.
72. *Месяц Г.А.* Эктон — лавина электронов из металла // *УФН.* 1995. Т. 165. № 6. С. 601.
73. *Жакин А.И., Кузько А.Е.* Исследование электропроводности и ЭГД-течений слабо концентрированного раствора трансформаторного масла с электроноакцепторной примесью (йодом) // *Электронная обработка материалов.* 2023. № 59(3). С. 32.
74. *Жакин А.И.* Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках // *УФН.* 2006. Т. 176. № 3. С. 289.
75. *Zhakin A.I.* Surface Electrons: Theory and EHD Application // *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2023. № 59 (5). P. 601.

УДК 533.922

ОБ УСКОРЕНИИ И УДЕРЖАНИИ ИОНОВ ПОЛЕМ ВИРТУАЛЬНОГО КАТОДА В ПЛАЗМЕ НАНОСЕКУНДНОГО ВАКУУМНОГО РАЗРЯДА

© 2024 г. Ю. К. Куриленков*, И. С. Самойлов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: yu.kurilenkov@lebedev.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 02.10.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Ранее на основе миниатюрного наносекундного вакуумного разряда малой энергии была реализована схема инерциального электростатического удержания с обратной полярностью. В эксперименте и PiC-моделировании обнаружена возможность удержания и ускорения ионов до энергий в десятки кэВ полем виртуального катода в наносекундном вакуумном разряде. Экспериментально получены как DD-нейтроны, так и α -частицы из безнейтронной реакции протон–бор. В данной работе приводятся результаты PiC-моделирования в электромагнитном коде KARAT процессов, приводящих к реакции протон–бор для реальной геометрии электродов, использованной в первых экспериментах по безнейтронному синтезу в одном миниатюрном устройстве на основе наносекундного вакуумного разряда. Из них следует, что общий выход α -частиц происходит в эксперименте за счет лишь разовых схождения протонов и ионов бора к оси разряда, ускоряемых в очень узкой потенциальной яме, а осцилляций ионов за время приложенного импульса напряжения практически нет. Формирование более объемной потенциальной ямы (широкой по радиусу и протяженной по оси разряда) с хорошо выраженными осцилляциями протонов и ионов бора может обеспечить заметное увеличение выхода реакции протон–бор.

DOI: 10.31857/S0040364424050023

ВВЕДЕНИЕ

Физика и техника коллективного ускорения ионов в системах с сильноточными электронными пучками и виртуальным катодом (ВК) имеет многолетнюю историю [1]. В частности, ранее была предложена модель коллективного ускорения ионов в искровой стадии вакуумного разряда на основе концепции глубокой потенциальной ямы [2]. Последняя соответствует виртуальному катоду, который при определенных условиях возникает на фронте катодного факела при его распространении в вакуумной диоде. Предложенная модель отражает основные процессы, приводящие к коллективному ускорению ионов в глубокой нестационарной потенциальной яме, и, в частности, позволяет объяснить неоднократно наблюдавшееся появление аномально быстрых ионов в вакуумных разрядах (см. [2, 3] и ссылки там же), природа которых долгое время оставалась непонятной.

Время жизни потенциальной ямы на фронте катодного факела крайне мало и обычно не пре-

вышает долей наносекунд [2]. Если каким-либо образом создать в вакуумном разряде условия для образования глубокой и квазистационарной потенциальной ямы, то это обеспечило бы определенное контролирование не только процесса ускорения ионов, но и их удержание с последующим ядерным синтезом в результате периодических встречных столкновений ионов. Оказалось, что это можно сделать, если реализовать хорошо известную схему инерциального электростатического удержания [4, 5], но с обратной полярностью [6], на основе миниатюрного наносекундного вакуумного разряда (НВР) цилиндрической геометрии [7–10]. Детальное PiC-моделирование в электромагнитном коде KARAT [11] выявило образование в анодном пространстве НВР виртуального катода и соответствующей ему потенциальной ямы (ПЯ) глубиной около 100 кВ. ВК образуется, когда к разряду прикладывается импульс высокого напряжения и под действием электрического поля имеет место автоматическая радиальная инжекция электронов в анодное про-

странство. В результате возникающая там квазистационарная потенциальная яма размером в несколько миллиметров играет роль как микроускорителя для попадающих в нее ионов, так и может удерживать осциллирующие в ней ионы до тех пор, пока к НВР приложено напряжение и в нем протекает ток. Ранее для данной схемы ускорения и удержания исследовался (численно и экспериментально) ядерный DD-синтез в НВР с однократным или пульсирующим выходом нейтронов с энергией 2.45 МэВ [7–9]. Пульсирующий режим выхода нейтронов являлся результатом осцилляции дейтронов в потенциальной яме и их периодических встречных столкновений с энергиями ≈ 50 кэВ на «дне» ПЯ вблизи оси разряда [10].

Представляет большой интерес управление ядерным «горением» и других более продвинутых топлив [12]. В частности, открытая еще в 30-х годах прошлого века [13, 14] безнейтронная ядерная реакция протон–бор (pV) $p + {}^{11}B \rightarrow \alpha + {}^8Be^* \rightarrow 3\alpha + 8.7 \text{ МэВ}$ с выходом практически одних α -частиц привлекает в наше время все больший как фундаментальный, так и прикладной интерес. Помимо пока весьма заоблачных вариантов производства «чистой» энергии на ее основе [15], имеется растущая современная практическая потребность в простых и надежных источниках α -частиц для ядерной медицины, материаловедения, электроники и других междисциплинарных приложений, включая аэрокосмические [16–18]. Однако выход реакции pV может стать заметным лишь при существенно больших энергиях частиц, чем это необходимо для реакций DT- или DD-синтеза [12]. Начиная с пионерской работы В.С. Беляева и его коллег в 2005 г. [19], реакция pV наблюдалась лишь в экспериментах, где так или иначе имелось лазерное воздействие на борсодержащие мишени. Отметим большой прогресс, достигнутый в последние годы в изучении безнейтронного синтеза pV в лазерной плазме, сопровождаемый существенным увеличением регистрируемого выхода α -частиц (см. обзоры в [20, 21]).

Помимо активно развиваемых схем pV -синтеза с лазерным воздействием на мишени [21], также представляет несомненный интерес реализация безнейтронной реакции pV в одном устройстве с удержанием плазмы без внешнего воздействия лазерных или протонных пучков на мишень с бором. В частности, недавно впервые был реализован pV -синтез в системе с магнитным удержанием плазмы при инъекции крупинки бора и пучка быстрых нейтральных атомов водорода [22]. Несколько ранее авторами данной работы был продемонстрирован безнейтронный pV -синтез с электродинамическим

удержанием ионов полем ВК в миниатюрном НВР с полым катодом [23] и были представлены результаты по регистрации выхода α -частиц. Экспериментам предшествовало детальное PiC-моделирование в электромагнитном коде КАРАТ [11] всех процессов, сопровождающих протекание pV -реакции. Оно выявило, в частности, возможный осцилляторный характер удержания ионов в потенциальной яме НВР с определенной геометрией [23–25]. В процессе осцилляции ионов в ПЯ глубиной ≈ 100 кВ встречные столкновения части протонов и ионов бора с энергиями ~ 100 –500 кэВ могут приводить к реакции pV и появлению α -частиц.

В данной работе уточняются представленные ранее результаты PiC-моделирования реакции pV в коде КАРАТ для условий первых экспериментов [23] с миниатюрным устройством на базе НВР с полым катодом и рассматриваются особенности генерации α -частиц для реальной геометрии анод–катод, использованной в этих экспериментах.

PiC-МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЯДЕРНОГО СИНТЕЗА ПРОТОН–БОР ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ АНОД–КАТОД

PiC-моделирование выявило некоторую оптимальную геометрию электродов для максимального выхода α -частиц из реакции протон–бор при осцилляторном удержании плазмы в НВР [23]. Соответствующие результаты для энергии осциллирующих ионов, возникающей потенциальной ямы и выхода α -частиц (в произвольных единицах) приведены в [23]. Однако было отмечено, что пробный эксперимент по ядерному горению протон–бор был проведен не для оптимальных расчетных геометрий анод–катод (А–К). Ниже приводятся и обсуждаются результаты PiC-моделирования в коде КАРАТ электродинамических процессов, приводящих к pV -синтезу для реальной геометрии А–К, использованной в эксперименте [23].

Отметим, что при переходе от исследования DD-синтеза [7–10] к первым экспериментам по нейтронному pV -синтезу в НВР возникла задача доставки протонов и ионов бора в анодное пространство. Протоны (водород) могли попасть в анодные Pd-трубки, как и ранее дейтерий [7, 8], в процессе электролиза в обычной воде. Новой задачей стала доставка ионов бора в анодное пространство. В связи с этим в работе [23] использовался старый анод, состоящий из трех Pd-трубок, прикрепленных к торцу медного основания [23]. Из-за многократного использования этого анода при исследовании DD-синтеза [9], его поверхность содержала огромное количество

микрократеров и очень развитый микрорельеф в целом [23]. Именно это оказалось крайне удобным на тот момент развития эксперимента для заполнения поверхности старого Pd-анода наночастицами бора (~ 20 нм) в процессе катафореза. При облучении такого анода энергичными электронами, летящими с катода, в эрозионной плазме у поверхности анода, совпадающей с верхним краем ПЯ [23], могли бы оказаться как протоны, так и ионы бора.

Реальная геометрия электродов А–К, использованная в первых экспериментах по анейтронному синтезу рВ в НВР [23], показана на рис. 1а. В реальном эксперименте имеем набор анодных Pd-трубок [23], расположенных по периметру цилиндрического медного основания анода. На рис. 1а и 1б приведены те результаты 2D PiC-моделирования динамики электронов (на момент времени $t = 10$ нс), формирующих ВК в анодном пространстве (с расстоянием 0.15 см между цилиндрическими анодом и катодом). Здесь и далее в расчетах использована экспериментальная зависимость приложенного напряжения от времени [23]. При моделировании в коде КАРАТ с левой стороны в коаксиал вдоль оси z (рис. 1а) подается поперечная электромагнитная волна от высоковольтного генератора, что формирует электрическое поле между электродами, вызывающее эмиссию электронов с катода. Скорости электронов и других частиц, включая продукты реакции рВ, в зависимости от их положения по радиусу приведены на рис. 1б. Особенности и детали моделирования рВ-синтеза в коде КАРАТ описаны ранее в [11, 24, 25].

По сравнению с оптимальной геометрией А–К для осцилляций ионов [23] в первом эксперименте применялись очень короткие анодные Pd-трубки (рис. 1а). Длина потенциальной ямы в НВР оказывается примерно пропорциональна длине анодной трубки в [23], и для реальной анодной Pd-трубки, как видно на рис. 2а, ПЯ оказывается довольно небольшой в длину по оси z . Можно предположить, что выход α -частиц из рВ-реакции будет пропорционален объему, в котором имеет место синтез, т.е. длине и ширине потенциальной ямы. Поэтому, чем короче анодная трубка в НВР, тем меньше будет ожидаемый выход реакции. Кроме того, реальные анодные Pd-трубки (рис. 1а) смещены к оси разряда по сравнению с их положением в [23]. Это приводит к тому, что фазовый портрет (рис. 1б) отличается от аналогичного для оптимальной геометрии А–К, где виртуальный катод сформирован на расстоянии ≈ 0.1 см от оси разряда z , как в [25]. Именно в поле такого ВК имеют место хорошо выраженные осцилляции протонов и ионов бора [23, 25]. В реальной же геометрии (рис. 1) электроны окончательно тормозятся лишь почти на оси разряда ($r \approx 0$). В результате в эксперименте [23] потенциальная яма (рис. 2а) оказывается не только узкой по оси z , но и небольшой по радиусу r (при $t = 5$ нс ПЯ будет еще в два раза уже [26]). В том числе и поэтому PiC-моделирование положений случайно выбранных в начальный момент времени из «анодной плазмы» (зеленая область на рис. 1а) групп протонов (индекс r) и ионов бора (индекс y) по радиусу во времени, как видно на рис. 2б, не обнаруживает никаких осцилляций протонов и ионов бора для реального ано-

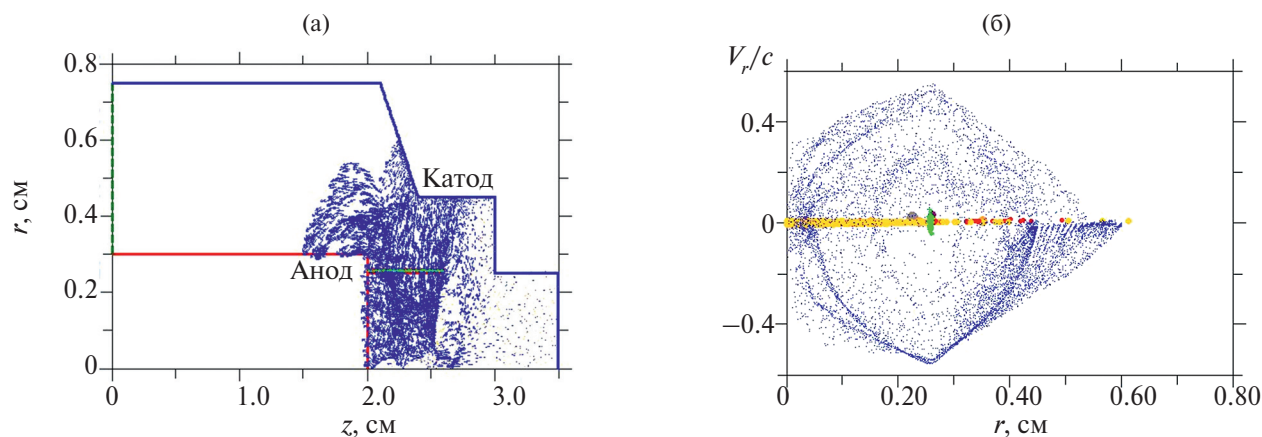


Рис. 1. Виртуальный катод (а) в межэлектродном пространстве НВР: векторные синие точки — электроны, красный — анод, синий — катод, зеленый — анодная «трубка», перпендикулярная основанию анода; (б) — скорости всех частиц V_r по радиусу анода, отнесенные к скорости света c : синие — электроны, желтые — ионы бора, красные — протоны, фиолетовые — первичные α -частицы, серые — бериллий $^8\text{Be}^*$, оранжевые — вторичные α -частицы, возникающие из-за распада $^8\text{Be}^*$ [23] (зеленая область — «анодная плазма», содержащая протоны и ионы бора с зарядом $Z_B = +3$).

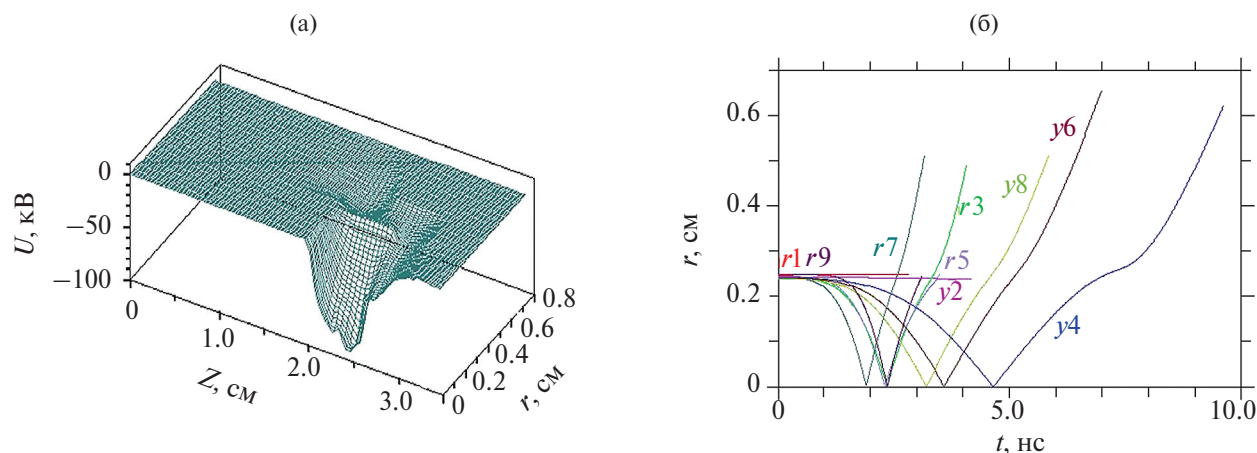


Рис. 2. Потенциальная яма (а) глубиной около 100 кВ, образуемая виртуальным катодом в анодном пространстве НВР ($t = 10$ нс); (б) — положение в анодном пространстве случайно выбранных групп протонов (индекс r) и ионов бора (y) в зависимости от времени, число при индексе — номер данной группы.

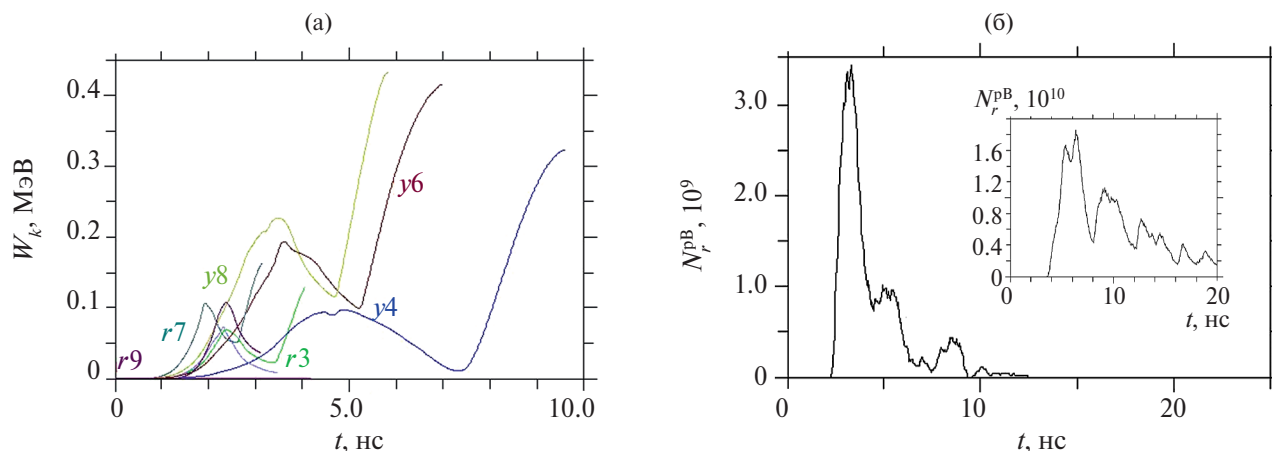


Рис. 3. Энергии (а) случайно выбранных различных групп протонов (r) и ионов бора (y) во времени для геометрии А–К, использованной в эксперименте [23]; (б) — выход вторичных α -частиц в зависимости от времени (п.е.) для геометрии А–К, использованной в эксперименте (рис. 1а); на вставке — выход α -частиц при хорошо определенных осцилляциях ионов в потенциальной яме (PiC-моделирование [23]).

да (координаты, скорости, энергия и действующие на группу частиц электрические поля прослеживаются во времени). Полученный график зависимости энергий различных групп протонов и ионов бора во времени $W_k(t)$ для реального анода (рис. 3а), в отличие от зависимости $W_k(t)$ в [23], также не содержит сильных периодических флуктуаций во времени, характерных для случая хорошо определенных осцилляций ионов в потенциальной яме [25, 26]. В результате, по-видимому, в первых экспериментах по рВ синтезу в НВР [23] возникала небольшая и довольно узкая ПЯ (рис. 2а) и, кроме первичного схождения ионов к оси разряда и последующего их разлета в интервале времени $t = 0–10$ нс (рис. 2б и рис. 3а), фактически отсутствовали какие-либо осцилляции протонов и ионов бора (в отличие от более оптимальной геометрии А–К, исполь-

зованной при PiC-моделировании в [23]). Электроны виртуального катода (при $r \leq 0.1$ см) имеют довольно большую скорость (рис. 1б), что может сделать «дно» потенциальной ямы (рис. 2а) не только узким, но и нестабильным во времени. Таким образом, основной выход α -частиц в эксперименте [23], по-видимому, имел место лишь из-за однократного схождения протонов и ионов бора к оси разряда (рис. 2б), и наблюдается лишь в первые ≈ 10 нс (рис. 3б).

Отметим, что в коде КАРАТ в принципе нельзя получать реальную оценку выхода α -частиц [11], но расчетные значения выхода в произвольных единицах (п.е.) позволяют провести сравнения между расчетами с отличающимися начальными параметрами задачи (или эксперимента), и проследить тенденции при их варьировании. Число рВ-реакций, получен-

ное при PiC-моделировании для экспериментальной геометрии А–К (рис. 1а) составляет $N_r^{pB} = 1.07 \times 10^9$ (п.е.). На вставке рис. 3б для сравнения приведено число реакций для более оптимальной геометрии А–К [23], в которой есть осцилляции ионов, и оно оказывается более чем на порядок выше. Действительно, как показало дальнейшее PiC-моделирование [26], увеличивая радиус анода и длину ПЯ по сравнению с показанной на рис. 2а, можно заметно повысить выход рВ-реакции. В частности, число рВ-реакций для различных значений радиуса анода в интервале $R_A = 0.1–0.7$ см при длине потенциальной ямы $L \approx 1–1.5$ см, в которой осциллируют ионы бора и протоны, участвующие в реакции, составляет $N_r^{pB} \approx 1.9 \times 10^{10}–1.15 \times 10^{11}$ (п.е.), согласно [26].

Ранее в [23] было подчеркнуто, что геометрия использованного в эксперименте старого анода с развитым микрорельефом является не оптимальной для достижения хорошо выраженных осцилляций ионов в ПЯ. Поэтому численная оценка выхода α -частиц была сделана в [23] именно в предположении, что основной вклад в рВ реакцию будет определяться однократным схождением встречных протонов и ионов бора к оси разряда с энергиями до ≈ 100 и ≈ 300 кэВ (для $Z_B = +3$) соответственно, что качественно подтвердилось представленным выше PiC-моделированием (рис. 2б и рис. 3а). Согласно этой оценке, за один «выстрел» в НВР (с длительностью приложенного напряжения около 20 нс) для интервала сечения рВ-реакции $10^{-3}–10^{-2}$ барн (и с учетом всплеска до 0.1 барна при вторичном резонансе) можно получить выход α -частиц $N_\alpha \approx 18–180$. В эксперименте [23] выход α -частиц за выстрел составил в среднем $N_\alpha^{\text{exp}} \approx 250$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше результаты PiC-моделирования для реальной геометрии А–К показали, что общий наблюдаемый выход α -частиц был накоплен, по-видимому, за счет разовых схождений протонов и ионов бора к оси разряда при каждом выстреле, а их осцилляций для геометрии анод–катод, использованной в эксперименте [23], практически нет [26]. Однако даже при неоптимальной конфигурации А–К в первых экспериментах по анейтронному синтезу рВ в одном миниатюрном устройстве на основе НВР все-таки удалось зарегистрировать определенный выход α -частиц [23]. В режиме хорошо определенных осцилляций (осцилляторного удержания ионов) при более оптимальной геометрии А–К и увеличенном объеме потенциальной ямы можно надеяться получить выход

α -частиц $N_\alpha^{\text{exp}} \sim 10^3$ и выше (вставка на рис. 3б) [23,26]. Если напряжение в НВР увеличить, например, до $U \approx 150$ кВ, можно будет несколько приблизиться и к основному резонансному пику реакции рВ при 675 кэВ, что также увеличит выход α -частиц. Что касается возможного источника α -частиц на основе НВР, то, если использовать импульсно-периодический генератор высокого напряжения и решить проблемы эрозии анода и отвода тепла, выход α -частиц будет пропорционален частоте подаваемых импульсов напряжения, например, при ~ 1 кГц это может составить около $10^6–10^7$ α -частиц/с. Это не так много, как для некоторых лазерных источников α -частиц [21], но практическая ниша для НВР в качестве простого и дешевого источника α -частиц вполне возможна. Добавим, что частоты осцилляций протонов и ионов бора в потенциальной яме будут заметно отличаться из-за разницы в массах и зарядов ионов, и выход рВ-реакции будет определяться не только процессами вблизи оси разряда, как в случае DD-синтеза [25], но и реакциями во всем анодном объеме НВР [26]. Представленные выше расчеты выхода реакции рВ в эксперименте [23] послужили отправной точкой для дальнейшего PiC-моделирования в диапазоне значений радиуса анода $R_A = 0.1–0.7$ см. Оно показало [26], что мощность анейтронного синтеза протон–бор, в заметном отличии от скейлинга DD-синтеза в осциллирующей плазме [25], растет с увеличением радиуса виртуального катода и длины потенциальной ямы по оси z .

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинов А.Е., Корнилова И.Ю., Селимир В.Д. Коллективное ускорение ионов в системах с виртуальным катодом // УФН. 2002. Т. 172. № 11. С. 1225.
2. Баренгольц С.А., Месяц Г.А., Перельштейн Э.А. Модель коллективного ускорения ионов в вакуумном разряде на основе концепции глубокой потенциальной ямы // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. Вып. 6(12). С. 1358.
3. Баренгольц С.А., Месяц Г.А., Перельштейн Э.А. Феноменологическая модель неустойчивой стадии вакуумного искрового разряда // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 45.
4. Miley G.H., Murali S.K. Inertial Electrostatic Confinement (IEC) Fusion Fundamentals and Applications. N.Y.: Springer, 2014.
5. Lavrent'ev O.A. Electrostatic and Electromagnetic High-temperature Plasma Traps // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1975. V. 251. P. 152.

6. *Elmore W.C., Tuck J.L., Watson K.M.* On the Inertial-electrostatic Confinement of a Plasma // *Phys. Fluids*. 1959. V. 2. P. 239.
7. *Kurilenkov Yu.K., Skowronek M., Dufty J.* Multiple DD Fusion Events at Interelectrode Media of Nanosecond Vacuum Discharge // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2006. V. 39. P. 4375.
8. *Kurilenkov Yu.K., Tarakanov V.P., Skowronek M., Gus'kov S.Yu., Dufty J.* Inertial Electrostatic Confinement and DD Fusion at Interelectrode Media of Nanosecond Vacuum Discharge. PIC Simulations and Experiment // *J. Phys. A: Math. Theor.* 2009. V. 42. 214041.
9. *Kurilenkov Yu.K., Tarakanov V.P., Gus'kov S.Yu., Karpukhin V.T., Valyano V.E.* Warm Dense Matter Generation and DD Synthesis at Vacuum Discharge with Deuterium-loaded Pd Anode // *Contrib. Plasma Phys.* 2011. V. 51. P. 427.
10. *Kurilenkov Yu.K., Tarakanov V.P., Gus'kov S.Yu., Oginov A.V., Karpukhin V.T.* Oscillating Ions under Inertial Electrostatic Confinement (IEC) Based on Nanosecond Vacuum Discharge // *Contrib. Plasma Phys.* 2018. V. 58. P. 952.
11. *Andreev S.N., Kurilenkov Yu.K., Oginov A.V.* Fully Electromagnetic Code KARAT Applied to the Problem of Aneutronic Proton–Boron Fusion // *Mathematics*. 2023. V. 11. 4009.
12. *Atzeni S., Meyer-ter Vehn J.* The Physics of Inertial Fusion: Beam Plasma Interaction, Hydrodynamics, Hot Dense Matter. Oxford: Oxford University Press, 2004. V. 125.
13. *Oliphant M., Rutheford L.* Experiments on the Transmutation of Elements by Protons // *Proc. R. Soc. Lond.* 1933. V. A141. P. 259.
14. *Dee P.I., Gilbert C.W.* The Disintegration of Boron into Three α -particles // *Proc. R. Soc. Lond.* 1936. V. 154. P. 279.
15. *McKenzie W., Batani D., Mehlhorn T.A., Margarone D., Belloni F., Campbe E.M. et al.* HB11—Understanding Hydrogen-Boron Fusion as a New Clean Energy Source // *J. Fusion Energy*. 2023. V. 42. P. 17. doi:10.1007/s10894-023-00349-9.
16. *Cirrone G.A.P., Manti L., Margarone D., Petringa G., Giuffrida L., Minopoli A. et al.* First Experimental Proof of Proton Boron Capture Therapy (PBCT) to Enhance Protontherapy Effectiveness // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 1. P. 1141.
17. *Hong E., Jungmin A. et al.* Alpha Particle Effect on Multi-nanosheet Tunneling Field-effect Transistor at 3-nm Technology Node // *Micromachines*. 2019. V. 10. № 12. P. 847.
18. *Takacs S., Hermanne A., Tárkányi F., Ignatyuk A.* Cross-sections for Alpha Particle Produced Radionuclides on Natural Silver // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2010. V. 268. P. 2.
19. *Belyaev V.S., Matafonov A.P., Vinogradov V.I., Krainov V., Lisitsa V., Rusetski A.S. et al.* Observation of Neutronless Fusion Reactions in Picosecond Laser Plasmas // *Phys. Rev. E*. 2005. V. 72. № 2. 026406.
20. *Bonvalet J., Nicolai Ph., Rafestin D. et al.* Energetic α -particle Sources Produced Through Proton-boron Reactions by High-energy High-intensity Laser Beams // *Phys. Rev. E*. 2021. V. 103. № 5. 053202.
21. *Margarone D., Bonvalet J., Giuffrida L., Morace A., Kantarelou V., Tosca M. et al.* In-Target Proton – Boron Nuclear Fusion Using a PW-Class Laser // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. P. 1444.
22. *Magee R.M., Ogawa K., Tajima T., Alfrey I., Gota H., McCarroll P. et al.* First Measurements of p11B Fusion in a Magnetically Confined Plasma // *Nature Commun.* 2023. V. 14. P. 955.
23. *Kurilenkov Yu.K., Oginov A.V., Tarakanov V.P., Gus'kov S.Yu., Samoylov I.S.* Proton-boron Fusion in a Compact Scheme of Plasma Oscillatory Confinement // *Phys. Rev. E*. 2021. V. 103. 043208.
24. *Kurilenkov Yu.K., Tarakanov V.P., Gus'kov S.Yu.* Simulation of Proton–boron Nuclear Burning in the Potential Well of Virtual Cathode at Nanosecond Vacuum Discharge // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. 012133.
25. *Kurilenkov Yu.K., Tarakanov V.P., Oginov A.V., Gus'kov S.Yu., Samoylov I.S.* Oscillating Plasmas for Proton-Boron Fusion in Miniature Vacuum Discharge // *Laser Part. Beams*. 2023. 9563197.
26. *Kurilenkov Yu.K., Andreev S.N.* On Scaling of Proton-Boron Fusion Power in a Nanosecond Vacuum Discharge // *Frontiers in Physics (Fusion Plasma Physics)*. 2024. doi: 10.3389/fphy.2024.1440040.

УДК 533.9...1

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ЗВУКОВЫХ СОЛИТОНОВ НА ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ЭНЕРГИЯМ ДЛЯ ХОЛОДНЫХ ИОНОВ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2024 г. Ф. М. Трухачев^{1,*}, М. М. Васильев¹, О. Ф. Петров¹,
М. М. Могилевский², Д. В. Чугунин²

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² Институт космических исследований РАН, Москва, Россия

*E-mail: ftru@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

В рамках одномерной двухкомпонентной МГД-модели плазмы с горячими электронами и холодными ионами получено аналитическое выражение, описывающее функции распределения ионов по энергиям, возмущенные ионно-звуковыми солитонами. В расчетах использовалось как усреднение по ансамблю ионов, так и усреднение по времени для одного иона. Показано, что ионно-звуковые солитоны сильно влияют на функцию распределения ионов, отклоняя ее от начального равновесного состояния. При этом после прохождения солитона функция распределения возвращается в первоначальное состояние. С использованием уравнения Кортевега—де Вриза получена явная формула для описания возмущенной функции распределения, которую можно применять на практике. Рассмотрена практически важная ситуация распространения большого ансамбля солитонов разной амплитуды. Детально промоделированы случаи малого и большого временного разрешения при измерении функций распределения. Проведено сравнение полученных теоретических результатов с известными экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364424050038

ВВЕДЕНИЕ

Исследование неравновесных физических систем является актуальной проблемой для многих задач физической химии [1, 2], физики активных броуновских частиц [3–5], газовых разрядов [6–8], нелинейных плазменных волн [9–16] и др. Остановимся на последней проблеме подробнее. Влияние плазменных волн на функции распределения заряженных частиц представляет интересную физическую задачу [9–16], которая имеет как прикладное, так и фундаментальное значения. Главной целью настоящей работы является теоретический анализ возмущенных ионно-звуковыми солитонами функций распределения по энергиям ионов плазмы. Эксперименты, проведенные в магнитосфере Земли, свидетельствуют о неравновесности плазменных функций распределения в окрестности уединенных волн [17–27]. Часто нелинейные электростатические волны наблю-

дались в плазме, содержащей пучки заряженных частиц, которые, по-видимому, являются источником энергии для развития неустойчивостей. Важно отметить, что уединенные волны в космической плазме наблюдались как в виде изолированных структур, так и в виде больших ансамблей [28]. В работах [29–33] теоретически доказано, что солитоны акустического типа осуществляют перенос заряженных частиц на расстояние в несколько радиусов Дебая в направлении своего движения (для солитонов сжатия). В случае ансамбля солитонов перенос заряженных частиц может интерпретироваться как поток частиц [29–31]. Функции распределения по скоростям для плазмы, содержащей поток (пучок) заряженных частиц, должны иметь несимметричную относительно нуля форму [34]. Расчет возмущенных ионно-звуковыми солитонами функций распределения по скоростям для ионов в холодной плазме представлен в работах [32, 35–37]. В частности, показано, что функ-

ции распределения ионов по скоростям принимают форму, сходную с функцией распределения для плазмы, содержащей холодный ионных пучок. Другими словами, в областях плазмы, населенной ионно-звуковыми солитонами, функция распределения имеет два максимума (см. рис. 3а из [36]). Задача о влиянии пылеакустических солитонов на функции распределения по энергиям заряженных частиц обсуждалась в работе [38]. В данной работе аналогичная задача решена в отношении ионно-звуковых солитонов, а именно, найдены возмущенные функции распределения по энергиям для случая холодной плазмы. Рассмотрены случаи движения как одного, так и группы солитонов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для исследования понадобятся профили ионно-звукового солитона, которые будут найдены из классических уравнений гидродинамики. Рассмотрим двухкомпонентную модель бесстолкновительной плазмы, содержащую холодные однозарядные ионы и горячие электроны с начальными концентрациями $n_{i0} = n_{e0} = n_0$. Ионная динамика описана с помощью уравнений движения и непрерывности, для описания состояния электронов выбрано распределение Больцмана, электрическое поле волны описано уравнением Пуассона. В нормированном виде имеем [36]

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial v_i}{\partial x} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i v_i}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

$$N_e = \exp(\Phi), \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = N_e - N_i. \quad (4)$$

Здесь N_i , N_e — концентрации ионов и электронов соответственно с нормировкой на невозмущенную концентрацию n_0 ; v_i — скорость ионов, нормированная на скорость ионно-звука $C_s = \sqrt{T_e/m_i}$, T_e — электронная температура, m_i — масса иона; $\Phi = e\phi/T_e$ — нормированный потенциал электрического поля волны, e — абсолютная величина заряда электрона. Время t нормировано на величину ω_i^{-1} , где $\omega_i = \sqrt{4\pi n_0 e^2/m_i}$ — ионная плазменная частота; пространственная координата нормирована на радиус Дебая $\lambda_D = \sqrt{T_e/4\pi n_0 e^2}$. В рассматриваемой модели $T_i = 0$, следовательно, необходимое условие существования ионно-звуковых волн ($T_e \gg T_i$) выполняется автоматически. Со-

литонные решения системы (1)–(4) можно найти несколькими способами. Интерес представляют только стационарные решения, описывающие волны, которые прошли все стадии эволюции и движутся с постоянной скоростью, амплитудой и формой. Для солитонов малой амплитуды можно воспользоваться уравнением Кортевега–де Вриза (КдВ) [37, 39]

$$\frac{\partial v_i}{\partial \eta} + v_i \frac{\partial v_i}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 v_i}{\partial \zeta^3} = 0, \quad (5)$$

где $\eta = \epsilon^{3/2} X$, $\zeta = \epsilon^{1/2}(X - t)$. Как и в оригинальной работе [39], уравнение (5) записано для ионной скорости v_i . Однако оно в неизменном виде может быть записано для всех неизвестных величин n_e , n_i , Φ . Солитонное решение (5) для потенциала Φ запишем в виде [37]

$$\Phi(x, t, M) = \Phi_{\max} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{X - Mt}{\Delta} \right), \quad (6)$$

где $\Phi_{\max} = 3(M-1)$, $\Delta = \sqrt{6/\Phi_{\max}}$ — амплитуда и ширина солитона, $M = V/C_s$ — число Маха, V — скорость солитона в лабораторной системе координат.

Для анализа свойств солитонов произвольной амплитуды используется метод псевдопотенциала Сагдеева [40]. В этом случае, переходя в движущуюся вместе с волной систему координат и вводя новую переменную $\xi = x - Mt$, можно выразить нормированную ионную концентрацию в простом виде $N_i(\Phi) = M/\sqrt{M^2 - 2\Phi}$ [30, 37, 40]. Далее система уравнений (1)–(4) сводится к единственному уравнению Пуассона [37]

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} = \exp(\Phi) - \frac{M}{\sqrt{M^2 - 2\Phi}}. \quad (7)$$

Уравнение (7) является обычным дифференциальным уравнением, оно описывает профиль потенциала солитона. Также оно допускает однократное интегрирование по Φ с учетом граничного условия $d\Phi/d\xi = 0$ при $\xi = 0$, в результате чего можно получить явную форму псевдопотенциала Сагдеева [40]

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)^2 = U(\Phi) = (1 - e^\Phi) - \left(M\sqrt{M^2 - 2\Phi} - M^2 \right). \quad (8)$$

Решение (8) соответствует профилю потенциала ионно-звукового солитона $\Phi(\xi)$. Положительные корни (8) представляют амплитуду солитонов. Для солитонов произвольной амплитуды уравнение (8) требует численного решения (например, методом Рунге–Кутты). Также можно напрямую решать уравнение (7). Свойства

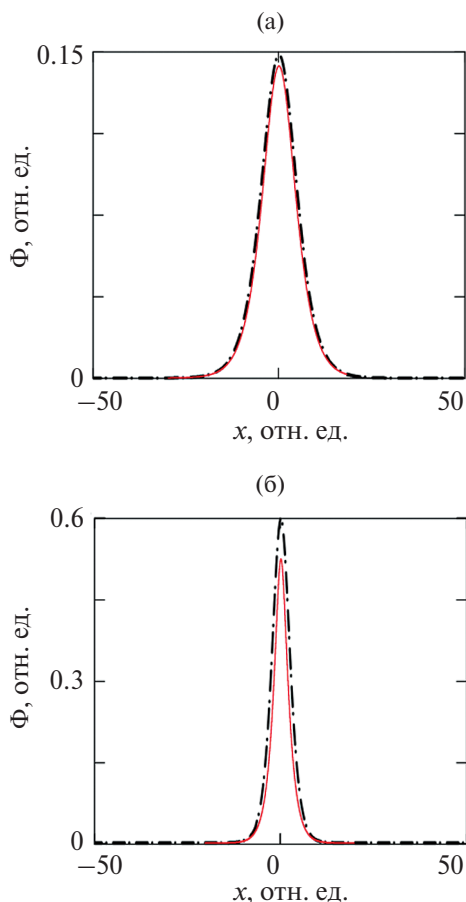


Рис. 1. Профили ионно-звукового солитона для значений числа Маха $M = 1.05$ (а) и 1.2 (б): штрихпунктирная кривая – метод КдВ (6), сплошная – метод псевдопотенциала (7).

солитонных решений подробно описаны в работах [30, 40]. В частности, в рамках рассматриваемой модели солитоны являются сверхзвуковыми ($1 < M < 1.6$), кроме того, с ростом скорости растет амплитуда солитонов и уменьшается их ширина. На рис. 1 представлены профили потенциала Φ . Результаты получены для разных значений M численным решением уравнения (7) и из приближенной формулы (6).

Из рис. 1 видно, что уравнение КдВ хорошо описывает профиль потенциала ионно-звукового солитона для не очень больших амплитуд. Имея все необходимые данные, перейдем к анализу функций распределения по энергиям для ионов.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ЭНЕРГИЯМ

Будем искать распределение по энергиям для частиц в лабораторной (неподвижной) системе координат. В общем случае, задача о влиянии пламенных волн на функции распределения за-

ряженных частиц решается в рамках кинетической теории [35]. В простейшем случае холодных ионов задача о движении частиц в электрическом поле солитонов из стохастической вырождается в детерминированную. Действительно начальная скорость холодных ионов равна нулю. Их начальное максвелловское распределение по компонентам скорости вырождается в δ -функцию Дирака. Решаемая задача представлена на рис. 2а. Будем считать, что в невозмущенном состоянии ионы равномерно распределены в пространстве (вдоль оси x в одномерном случае). В качестве возмущающего фактора выступает ионно-звуковой солитон. Если параметры возмущения известны, то динамические параметры всех ионов рассматриваемого ансамбля в любой момент времени можно точно определить (с помощью второго закона Ньютона). Следовательно, указанная задача является детерминированной. Стоит отметить, что для детерминированных величин формально можно найти некоторые статистические параметры (среднее значение, дисперсию, плотность вероятности и другие) [41]. В поставленной задаче представляет интерес функция распределения ионов ансамбля по кинетической энергии $f(W_i)$, которую можно определить по известной формуле [34]

$$f_N(W_i) = \frac{\Delta N}{N \Delta W_i}, \quad (9)$$

где ΔN – количество ионов с кинетической энергией в интервале от W_i до $W_i + \Delta W_i$, N – полное количество ионов в ансамбле. Вслед за [32, 36] сделаем ряд предположений. Во-первых, в используемой модели холодной плазмы ионы равномерно распределены в пространстве и имеют нулевые начальные скорости $v_i = 0$ и энергии $W_i = 0$. Таким образом, в начальный момент времени положение ионов в фазовом пространстве отличается только положением в пространстве координат (на оси x). Во-вторых, в отсутствие возмущения распределение ионов по энергиям можно описать δ -функцией Дирака (предельный случай распределения Максвелла при нулевой ионной температуре). И наконец, в-третьих, солитоны возмущают скорость ионов только в своей окрестности (при этом скорость ионов принимает только положительные значения). Ионы при этом перемещаются на несколько радиусов Дебая в направлении движения волны. Движение ионов приводит к генерации ионных токов импульсного характера с постоянной составляющей [30] и к возмущению функции распределения по компонентам скоростей в окрестности солитона [35–38].

Сначала рассмотрим принцип расчета функции распределения по энергиям на примере ма-

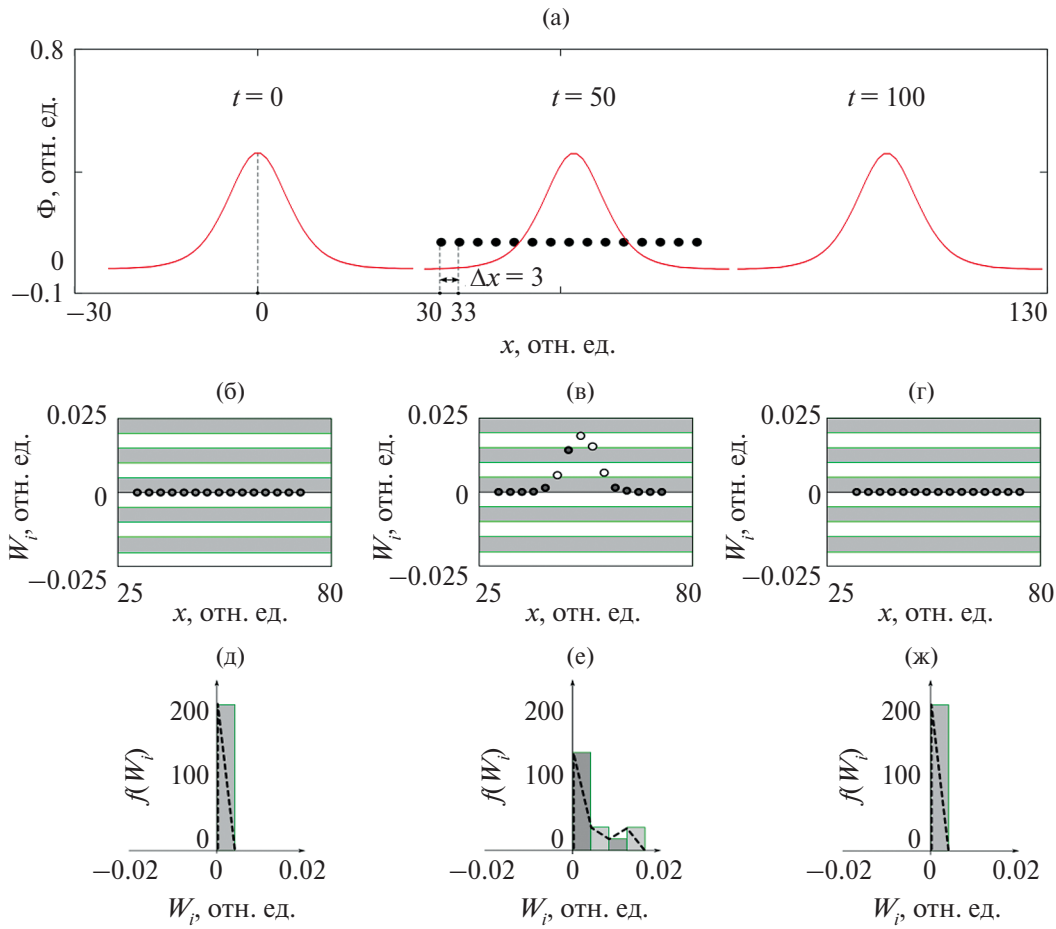


Рис. 2. Фазы процесса взаимодействия солитона с ансамблем ионов (а); (б)–(г) – кинетическая энергия ионов ансамбля в моменты времени $t = 0, 50$ и 100 соответственно, черные и белые точки соответствуют темной и светлой области и обозначают принадлежность к соответствующим интервалам ΔW_i ; (д)–(ж) – дискретная функция распределения ионов ансамбля по энергиям в соответствии с (9).

лого ансамбля ионов, содержащего N ионов фоновой плазмы. Из рис. 2а видно, что ионы равномерно расположены на прямой линии вдоль оси x с межчастичным расстоянием Δx (ситуация наглядно представлена на рис. 2 в работе [36]). Будем считать, что в начальный момент времени солитон находится слева от ансамбля ионов, при этом он не возмущает их состояние. Положим, что волна движется слева направо. Через некоторое время солитон достигнет ионов ансамбля и начинает влиять на их динамику. Представляет интерес функция $f_N(W_i)$ именно в этот момент. Движение однозарядных ионов в лабораторной системе координат найдем из второго закона Ньютона в нормированном виде [32, 36]:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad (10)$$

где $E(x, t) = -\partial \Phi / \partial x$ – электрическое поле солитона. Функцию $\Phi(x, t)$ можно получить в явном виде, подставив $\xi = x - Mt$ в (6), или численно из

(7) или (8). Данная задача является несамосогласованной. Однако рассматриваемый ансамбль ионов представляет часть полной ионной фракции, участвующей в самосогласованном волновом процессе. Иными словами, динамика выбранных ионов описывает движение всей ионной популяции. И чем больше ансамбль, тем более точным является описание (см. вставку к рис. 12а из [30]).

Уравнение (10) описывает движение всех ионов ансамбля. Отличаются лишь начальные условия, которые описывают положение ионов в начальный момент времени. Кроме того, как показано в работе [30], траектории всех ионов, взаимодействующих с солитоном, идентичны (отличия состоят в пространственно-временном сдвиге). По аналогии с [36] выберем следующие начальные условия: $N = 15$, $v_i(0) = dx/dt = 0$. Начальное положение ионов ансамбля зададим выражением

$$x_1 = x_0, x_2(0) = x_0 + \Delta x, \dots, \\ x_N(0) = x_0 + \Delta x(N - 1),$$

где $x_0 = 30$ — начальное положение первой частицы ансамбля, $\Delta x = 3$ — межчастичное расстояние. Начальное положение солитона $x_s(0) = 0$, а его скорость соответствует $M = 1.05$ (указанный профиль отображен на рис. 1а).

Для решения уравнения (10) применялся метод Рунге—Кутты 4-го порядка. Перечислим основные фазы процесса взаимодействия солитона с заданным ионным ансамблем (для наглядности см. рис. 2 в [36]): фаза (а) — начальное состояние исследуемой системы; фаза (б) — состояние, при котором солитон находится внутри ансамбля ионов (около центра); фаза (в) — состояние релаксации системы, при котором солитон покидает рассматриваемый ансамбль. Из решения уравнения (10) кроме функций $x(t)$ можно легко рассчитать величины v_i для ионов ансамбля в любой момент времени, на основе которых строилась функция распределения по скоростям в работах [32, 36]. Здесь понадобится величина кинетической энергии ионов ансамбля $W_i = 0.5v_i^2$. Величины W_i для ионов рассматриваемого ионного ансамбля отображены на рис. 2б–2г для разных фаз процесса взаимодействия. За основу выбраны значения v_i , представленные на вкладках к рис. 2а–2в из работы [36]. Соответствующие дискретные функции распределения по энергиям $f(W_i)$ отображены на рис. 2д–2ж. Шкала энергий разбита на интервалы с шагом $\Delta W_i = 5 \times 10^{-3}$. Указанные интервалы использовались для расчета дискретной функции распределения по энергиям $f(W_i)$ по формуле (9).

Как видно из рис. 2б, в начальном состоянии ($t = 0$, фаза (а)), скорость и кинетическая энергия всех ионов равна нулю. Как указывалось выше, функция распределения в этом случае стремится к δ -функции Дирака. Аналогичная ситуация наблюдается после того, как солитон покидает ансамбль ионов ($t = 100$, фаза (в)). Отметим, что после прохождения солитона все ионы ансамбля сдвигаются вправо на расстояние $l \sim 3\lambda_D$, при этом скорость и межчастичное расстояние ионов принимают начальные значения $v_i = 0$, $\Delta x = 3$. В работах [30, 32, 33] механизм солитонного переноса ионов описан подробно.

Рассмотренные случаи являются тривиальными, в отличие от ситуации при $t = 50$ (фаза (б)), которая в работе [36] получила название активной фазы взаимодействия солитон—частицы. В этой фазе солитон целиком помещается в пределах ансамбля ионов (находится примерно в его центре). За счет взаимодействия с солитоном ионы ансамбля приходят в движение. Как показано в [36], скорость ионов ансамбля в этой фазе принимает неотрицательные значения $v_i \geq 0$. Соответствующие значения кинетической энергии ионного ансамбля приведены на рис. 2в.

Очевидно, что распределение по кинетическим энергиям в этом случае не будет таким тривиальным, как в начальном (невозмущенном) состоянии. Соответствующую дискретную функцию распределения по энергиям легко найти по формуле (9). Для этого достаточно подсчитать количество частиц в каждом интервале скоростей $[W_i, W_i + \Delta W_i]$. Для наглядности на рис. 2б–2г соседние интервалы $W_i + \Delta W_i$ показаны разным цветом, а ионы имеют цвета, соответствующие своему интервалу. Искомая дискретная функция распределения представлена на рис. 2е, откуда видно, что распределение ионов по кинетическим энергиям имеет форму с локальным максимумом в положительной области.

В работах [32, 37] для функции распределения по скоростям было найдено аналитическое выражение на основе эргодической гипотезы. Если система эргодична, ее статистические характеристики, найденные усреднением по ансамблю и усреднением по времени для одной частицы, должны совпадать. Функция распределения по скоростям, полученная методом усреднения по времени, имела обозначение $f_i(v_i)$ (нижний индекс указывает на метод усреднения). Согласно [32], имеем

$$f_i(v_i) = \frac{2}{\tau(dv_i/dt)},$$

где τ — интервал времени, на котором измеряется функция распределения, он выполняет роль нормировки и имеет физический смысл временного разрешения измерительных приборов. Чтобы рассчитать величину dv_i/dt , необходимо знать скорость пробного иона как функцию времени, т.е. $v_i(t)$. Эта скорость является параметром в Лагранжевом описании движения (нужно помнить, что лагранжева и эйлерова скорости могут отличаться). В работе [32] зависимость $v_i(t)$ была найдена в рамках метода одночастичного приближения. Ее также можно найти путем перехода от Эйлерова к Лагранжеву описанию движения. Действуя по аналогии с методикой [32], можно получить аналитическое выражение для функции распределения по энергиям $f_i(W_i)$. Существует и альтернативный метод ее поиска. А именно, зная функцию $f_i(v_i)$ можно найти $f_i(W_i)$, воспользовавшись выражением [38]

$$f_i(v_i)dv_i = f_i(W_i)dW_i. \quad (11)$$

Учитывая, что $W_i = v_i^2/2$, имеем

$$f_i(W_i) = \frac{2}{\tau(dW_i/dt)}. \quad (12)$$

В формуле (12) необходимо знать зависимость $W_i(t)$ для пробного иона. Для ее поиска воспользуемся уравнением (10) для одного из

ионов ансамбля (например, первого при $x_0 = 30$). Как и ранее, в качестве профиля $\Phi(x, t)$ используем численное решение уравнения (7). Теперь численное решение (10) дает зависимости $x(t)$ и $v_i(t)$ и далее $W_i(t) = 0.5v_i^2(t)$.

Перейдем к построению графиков функций $f(W_i)$, начнем с усреднения по ансамблю (9). Очевидно, что точность расчета $f_N(W_i)$ будет возрастать при увеличении количества частиц в ансамбле N , а также при уменьшении приращений Δx , ΔW_i . На рис. 3 отображены возмущенные функции распределения по энергиям для фазы (б) при размере ансамбля $N = 1000$ и для разных значений числа Маха и, соответственно, амплитуды солитонов. При расчете были выбраны следующие параметры: $\Delta x = 0.04$; $\Delta W_i = 10^{-3}$. Таким образом, ионы ансамбля равномерно распределялись по отрезку $X = 40$. Схема расчета совпала со схемой расчета $f_N(W_i)$, представленной на рис. 2. А именно, уравнение (10) решалось численно N раз для всех ионов рассматриваемого ансамбля. Таким образом, получен массив из N дискретных зависимостей функции $W_i(t)$. Далее фиксировался момент времени t , в котором солитон находился внутри ансамбля ионов (например, $t = 50$ в случае, представленном на рис. 2в). Как результат, получался одномерный массив (строка) размером N , содержащий кинетические энергии всех ионов ансамбля в зафиксированный момент времени. Массив обрабатывался простым алгоритмом, подсчитывающим полное число ионов в каждом из интервалов энергии $[W_i; W_i + \Delta W_i]$. По аналогии с работами [32, 36] использовался численный профиль электри-

ческого поля солитона, потому что формула (6) является приближенной.

Для сравнения на вставке к рис. 3 отображены соответствующие функциям $f(W_i)$ функции $f_N(v_i)$, которые были рассчитаны по методике, представленной ранее в [32, 36]. Из рис. 3 видно, что возмущенная функция распределения по энергиям $f(W_i)$ по форме похожа на функцию распределения по скоростям $f_N(v_i)$. В частности, для заданного значения M она имеет два максимума. Первый расположен в окрестности $W_i = 0$, он определяется невозмущенными ионами ансамбля. В отсутствие солитонов этот максимум сохранится. Второй максимум появляется в положительной области $W_i > 0$, он определяется ионами, которые приобрели энергию при взаимодействии с солитоном. Стоит напомнить, что, после того как солитон покинет ансамбль, второй максимум исчезнет, поскольку возмущенные ионы находятся только в окрестности солитона. Поэтому если увеличить пространственную область X , которую занимает ансамбль ионов, то второй максимум не изменит своего положения, но уменьшится по высоте. Если солитон полностью помещается внутри ансамбля, то точное его положение не имеет особого значения, функция распределения будет соответствовать той, что представлена на рис. 3. Отметим, что максимумы функции $f_N(W_i)$ расположены дальше друг от друга по сравнению с функцией $f_N(v_i)$, что объясняется соотношением $W_i \sim v_i^2$. Нормировка для $f_N(W_i)$ определяется формулой (9), таким образом, что $\Sigma f_N(W_i) \Delta W_i = 1$.

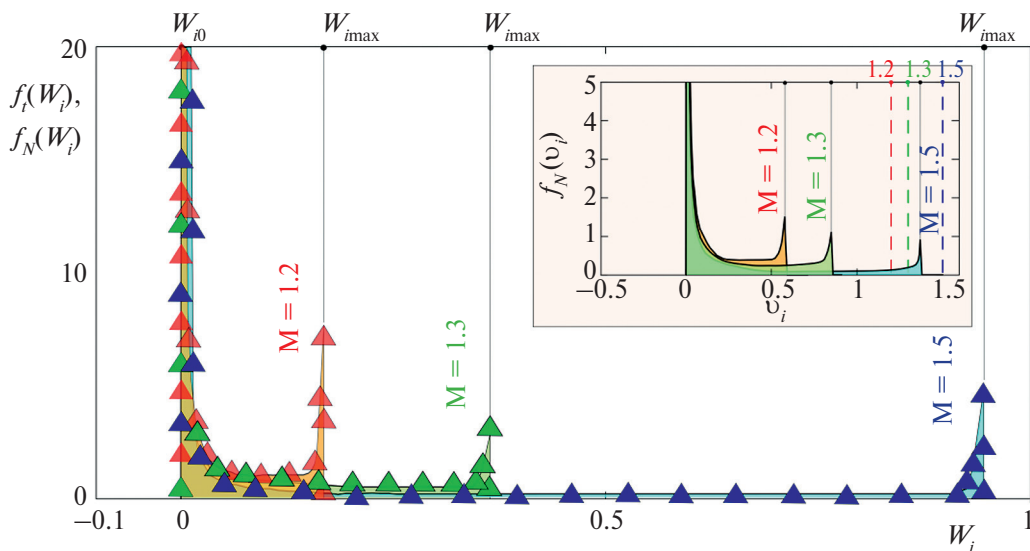


Рис. 3. Возмущенные функции распределения ионов по кинетическим энергиям для различных значений числа Маха M , полученные усреднением по ансамблю $f_N(W_i)$ (символы) по (9) и усреднением по времени $f_t(W_i)$ (сплошные кривые) по (11); параметры ансамбля: $N = 10^3$, $\Delta x = 0.04$, $\Delta W_i = 4 \times 10^{-3}$ для $M = 1.2$; на вставке – возмущенные функции распределения по скоростям $f_N(v_i)$, полученные в соответствии с моделями [32, 36].

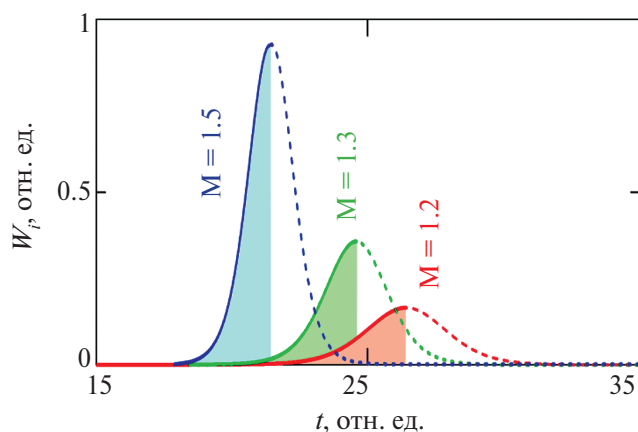


Рис. 4. Кинетическая энергия как функция времени для пробного иона, взаимодействующего с солитоном при разных значениях M .

Вернемся к усреднению по времени. На рис. 4 отображена искомая функция $W_i(t)$ при разных M , необходимая для использования в уравнении (12). Поскольку профили $W_i(t)$ являются симметричными, то достаточно использовать только их левую (или правую) часть в формуле (12). Для наглядности используемая область обозначена цветной заливкой. Такой выбор области профиля $W_i(t)$ детально обоснован в работе [32]. Интервал времени τ выберем из следующих соображений: как указано выше, ширина ионного ансамбля при использовании формулы (9) составляла $X = 40$. Солитон пройдет указанную область за время $\tau = X/M$. Таким образом, имеем $\tau = 33.3, 30.8$ и 26.7 при $M = 1.2, 1.3$ и 1.5 соответственно. При таком выборе функции $f_N(W_i)$ и $f_i(W_i)$ должны совпадать. Это совпадение подтверждается на рис. 3, где зависимости $f_i(W_i)$ показаны сплошными кривыми (с цветной заливкой), а зависимости $f_N(W_i)$ — символами. Стоит отметить, что формула (12) впервые получена в работе [38] при анализе свойств пылеакустических солитонов.

Формула (12) является точной для солитонов произвольной амплитуды. Она ограничена необходимостью применения численных расчетов для поиска зависимости $W_i(t)$. Найдем область применимости формулы (12). Как показано в работе [37], область определения функции $f_i(v_i)$ описывается неравенством $0 < v_i < M$. Тогда учитывая, что $W_i = v_i^2/2$, можно утверждать, что область определения функции $f_i(W_i)$ описывается схожим неравенством $0 < W_i < M^2/2$.

Для солитонов малой амплитуды можно получить полностью аналитическую формулу, удобную для практического применения. В работе [37] с использованием уравнения КдВ (справедливого для малых амплитуд) получена следующая формула для $f_i(v_i)$:

$$f(v_i) = \frac{4\sqrt{3}}{\tau v_i (2M - v_i) \sqrt{6(M-1) - v_i(2M - v_i)}}.$$

Используя (11) и учитывая, что $W_i = v_i^2/2$, легко найти

$$f(W_i) = \frac{\sqrt{3}}{\tau W_i (\sqrt{2M} - \sqrt{W_i}) \sqrt{3(M-1) - \sqrt{W_i}(\sqrt{2M} - \sqrt{W_i})}}. \quad (13)$$

Формула (13) проста в применении, однако она ограничена значениями числа Маха $1 < M < 1.2$. Отметим, что усреднение по ансамблю хоть и является более трудоемким, но в то же время оно наиболее универсально. В частности, оно позволяет моделировать случай теплой плазмы, а также случай движения группы солитонов разной амплитуды. Как показано в работе [32], если внутри ансамбля помещается несколько солитонов одновременно, отличный от нуля максимум функции распределения по скоростям размывается. Такая ситуация хорошо описывает реальные процессы в космической плазме, где часто наблюдаются большие группы уединенных волн [28, 42–44]. Именно такой случай рассмотрен далее.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АНСАМБЛЯ ИОННО-ЗВУКОВЫХ СОЛИТОНОВ

Для анализа движения группы солитонов воспользуемся методикой, описанной в работе [32]. В частности, будем считать, что группа состоит из N_s солитонов с нормальным распределением по скоростям и, следовательно, по амплитудам. В рассматриваемом случае взаимное расположение солитонов в группе будет изменяться с течением времени. Расстояние между солитонами зададим так, чтобы в момент измерения функции распределения они не сталкивались (учет солитонных столкновений является отдельной интересной задачей). Группу солитонов с использованием уравнения (6) зададим выражением

$$\Psi(x) = \sum_{j=0}^{N_s} \Phi(x, t) = \sum_{j=0}^{N_s-1} 3(M-1) \operatorname{sech}^2 \left((x^* - Mt) \sqrt{\frac{3(M-1)}{6}} \right),$$

где $x^* = x - \Delta S j R1$, ΔS — межсолитонное расстояние, $R1$ — случайная величина со средним значением $R1_0 = 0$ и стандартным отклонением $\sigma_{R1} = 5$. Величина $R1$ служит для хаотизации расстояний между солитонами. Параметры распределения для M : среднее значение $M_0 = 1.2$, стан-

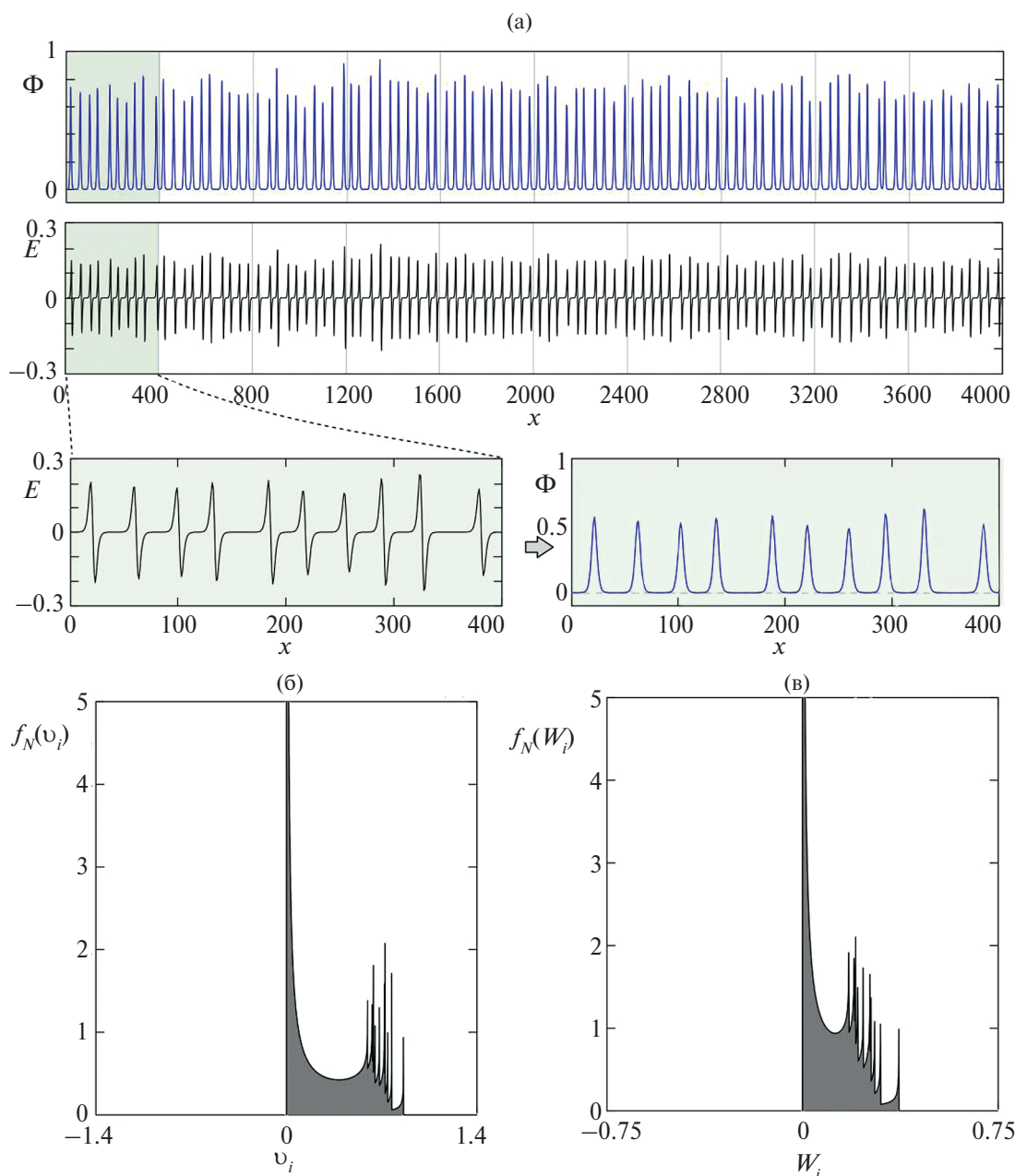


Рис. 5. Моделирование группы из 100 солитонов разной амплитуды: (а) — потенциал и электрическое поле; (б) — возмущенная ионная функция распределения по скоростям в области плазмы, содержащей первые десять солитонов; (в) — соответствующая возмущенная ионная функция распределения по энергиям.

дартное отклонение $\sigma_M = 0.02$. На рис. 5а отобрана группа из 100 солитонов в фиксированный момент времени ($t = 0$).

Представленные на рис. 5б, 5в функции распределения соответствуют случаю, когда временного разрешения приборов недостаточно для анализа свойств отдельных солитонов. А именно, функции распределения измерены за время, в течение которого прибор пересекли 10 солитонов. Функция $f_N(v_i)$ рассчитана усреднением по ансамблю частиц, в соответствии с мето-

дикой, описанной в [32]. В то же время функция $f_N(W_i)$ рассчитана по подобной методике, подробно описанной в разделе 2 данной работы. Эта методика отображена на рис. 2. Ансамбль ионов в данном случае содержит 10^4 частиц, а внутри него помещается 10 солитонов разной амплитуды. Как видно, функция распределения остается несимметричной, но справа наблюдается несколько максимумов. В рассмотренном случае холодной плазмы эти максимумы довольно узкие. В модели плазмы с теплыми ионами ожи-

дается, что все максимумы уширятся и смогут объединиться в один широкий максимум. Стоит отметить, что в рассматриваемом случае для моделирования ансамбля солитонов использовалось уравнение КдВ (6), которое хоть и является приближенным, но все же точнее описывает профиль потенциала солитона по сравнению с методом разложения в ряд псевдопотенциала Сагдеева, который использовался в работе [32] (сравнение методов описано в [37]).

Если измерительный прибор регистрирует длинную последовательность уединенных волн (сто солитонов, как показано на рис. 5а), то результаты, как правило, представляют в виде временной развертки (подобной спектрограммам), пример которой отображен на рис. 6б и 6в. Рис. 6б получен следующим образом: последовательно анализировались области пространства $x \in [0, 400)$, $x \in [400, 800)$, ..., $x \in [3600, 4000)$. Далее рассчитывались функции $f_N(v_i)$, $f_N(W_i)$ для каждого участка. Затем полученные результаты последовательно накладывались на график уровня на рис. 6б. Каждый отсчет на графике отображает функции распределения для области плазмы, содержащей 10 солитонов. Такая ситуация соответствует низкому временному разрешению приборов. Ситуация, соответствующая более высокому временному разрешению (в 10 раз), когда удастся разрешить каждый солитон, представлена на рис. 6в. На рис. 6б, 6в ось абсцисс является временной, в то время как на рис. 5а, 5б — пространственной. Так сделано для наглядности, нормированные временная и пространственная шкалы почти совпадают при околозвуковой ($M \sim 1$) скорости солитонов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рис. 6 наглядно демонстрирует то, что ионно-звуковые солитоны в значительной мере возмущают ионные функции распределения по скоростям и по энергиям. Действительно, в отсутствие нелинейных волн функции распределения отличны от нуля только при $v_i = 0$, $W_i = 0$, что соответствует плазме с холодными равновесными ионами. В области, населенной солитонами, у функций $f_N(v_i)$, $f_N(W_i)$ появляется выраженный максимум в положительной области, $v_i > 0$, $W_i > 0$, (очевидно, что функция $f_N(W_i)$ определена только при $W_i \geq 0$). По основным признакам возмущенные солитонами функции распределения сходны с функциями распределения для плазмы с ионным пучком. Такие функции распределения часто наблюдаются в околоземной плазме, населенной нелинейными электростатическими структурами (см. рисунки в работах [17–26, 28]). Интерпретация указанных экспериментальных результатов была разнообразной. Часто наблю-

даемые результаты связывались с электронными дырами, которые в ряде случаев можно считать солитонами, содержащими захваченные частицы [28]. В работе [28] обсуждалась возможная связь между солитонами и электронными дырами. Настоящая работа позволяет установить новую взаимосвязь между наблюдаемыми в экспериментах функциями распределения и уединенными волнами в плазме. В частности, в некоторых случаях появление дополнительных максимумов на функциях распределения можно объяснить наличием ансамблей уединенных волн. Другими словами, сами солитоны могут быть причиной возмущения функции распределения, а не наоборот, как считалось ранее. Кроме того, пучки могут приводить к возбуждению уединенных волн в плазме, однако и сами уединенные волны могут влиять на функцию распределения. Например, на рис. 4с в [24] видно, что

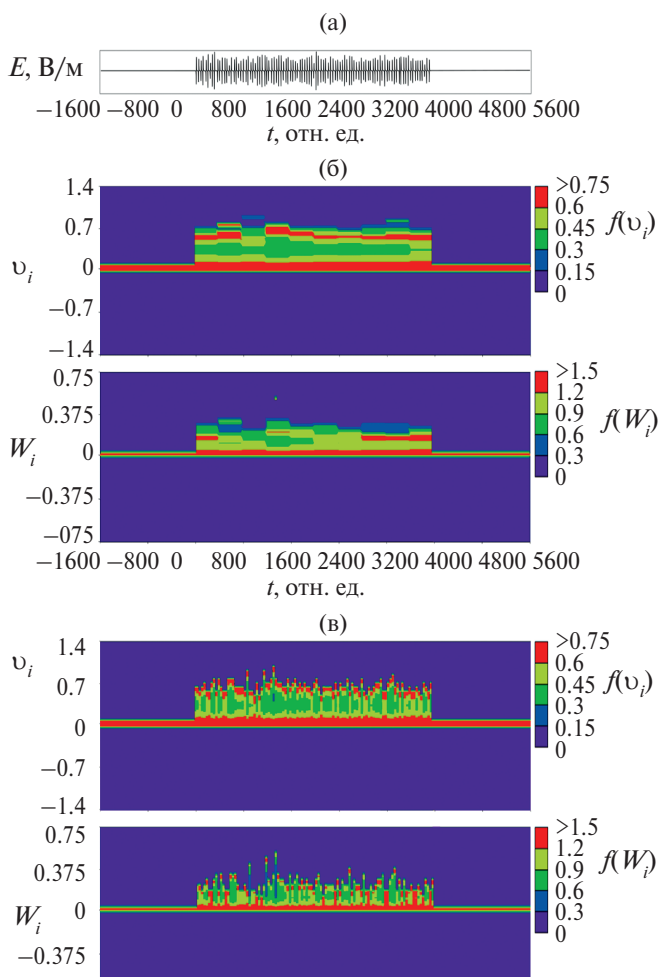


Рис. 6. Моделирование группы из 100 солитонов: (а) — профили электрического поля; (б), (в) — функции распределения по скоростям и энергиям $f_N(v_i)$, $f_N(W_i)$, рассчитанные для случаев низкого и высокого временного разрешения соответственно.

функция распределения имеет большой максимум в положительной области ($v_z > 0$), который соответствует пучку заряженных частиц. Однако при этом в ядре функции распределения (при $v_z \approx 200\text{--}400$ км/с) видны дополнительные узкие максимумы, преимущественно в положительной области. Эти максимумы могут быть связаны с движением уединенных волн, на графике они расположены левее значения скорости уединенной волны (обозначена штриховой линией на рис. 4с в [24]). Именно такая ситуация соответствует результатам представленной теоретической модели (см. вставку на рис. 3).

Стоит отметить, что представленная теоретическая модель для описания свойств ионно-звуковых солитонов является наиболее простой из всех возможных. Многокомпонентные модели с учетом захваченных частиц и теплых ионов могут значительно лучше описать реальную плазму. Развитие таких моделей является перспективной задачей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках простой двухкомпонентной модели плазмы получено выражение для описания ионных функций распределения по энергиям в областях плазмы, населенных ионно-звуковыми солитонами. Анализ проведен как усреднением по большому ансамблю частиц, так и для одной частицы усреднением по большому промежутку времени (в рамках эргодической гипотезы). Показано, что ионно-звуковые солитоны в значительной мере отклоняют ионную функцию распределения от начального, равновесного состояния. После того как волны покидают исследуемую область, функция распределения возвращается к первоначальному состоянию. С использованием уравнения КдВ получено простое выражение для описания возмущенной функции распределения, которое удобно применять на практике. Рассмотрен случай движения ансамбля солитонов разной амплитуды. Смоделированы ситуации малого и большого временного разрешения. Проведено сравнение теоретических результатов с известными экспериментами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt L.D. The Engineering of Chemical Reactions. 2nd ed. N.Y.: Oxford University Press, 2005.
2. Herbst E. Chemistry of Star-Forming Regions // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 18. P. 4017.
3. Васильев М.М., Алексеевская А.А., Косс К.Г., Васильева Е.В., Петров О.Ф. Самоорганизация кластеров активных броуновских частиц в коллоидной плазме при воздействии лазерного излучения // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 825.
4. Petrov O.F., Statsenko K.B., Vasiliev M.M. Active Brownian Motion of Strongly Coupled Charged Gains Driven by Laser Radiation in Plasma // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 8618.
5. Petrov O.F., Boltnev R.E., Vasiliev M.M. Experimental Evolution of Active Brownian Grains Driven by Quantum Effects in Superfluid Helium // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 6085.
6. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
7. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высоко-частотный емкостной разряд. М.: Наука, 1995.
8. Велухов Е.П., Ковалев А.С., Рахимов А.Т. Физические явления в газоразрядной плазме. М.: Наука, 1987.
9. Landau L. On the Vibrations of the Electronic Plasma // J. Phys. (USSR). 1946. V. 10. P. 25.
10. Wang C., Wu C., Yoon P. Heating of Ions by Alfvén Waves Via Nonresonant Interactions // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 125001.
11. Singh N., Khazanov G., Mukhter A. Electrostatic Wave Generation and Transverse Ion Acceleration by Alfvénic Wave Components of Broadband Extremely Low Frequency Turbulence // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2007. V.112. A06210. <https://doi.org/10.1029/2006JA011933>
12. Alberti S. Plasma Heating with Millimetre Waves // Nat. Phys. 2007. V. 3. P. 376.
13. Esarey E., Schroeder C., Leemans W. Physics of Laser-driven Plasma-based Electron Accelerators // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 1229.
14. Dong C., Singh N. Ion Pseudoheating by Low-frequency Alfvén Waves Revisited // Phys. Plasmas. 2013. V. 20. P. 012121.
15. Escande D., Gondret V., Sattin F. Relevant Heating of the Quiet Solar Corona by Alfvén Waves: a Result of Adiabaticity Breakdown // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 14274.
16. Seo J., Na Y.-S., Hahm T. Ion Heating by Nonlinear Landau Damping of High-n Toroidal Alfvén Eigenmodes in ITER // Nucl. Fusion. 2021. V. 61. P. 096022.
17. Shutte N., Prutensky I., Pulnits S., Klos Z., Rothkaehl H. The Charged-particle Fluxes at Auroral and Polar Latitudes and Related Low-frequency Auroral Kilo Metric Radiation-type and High-frequency Wideband Emission // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. P. 2105.
18. Sauvaud J.A., Barthe H., Aoustin C., Thocaven J.J., Rouzaud J. et al. The Ion Experiment Onboard the Interball-Aurora Satellite; Initial Results on Velocity-dispersed Structures in the Cleft and Inside the Auroral Oval // Ann. Geophys. Europ. Geosci. Union. 1998. V. 16. № 9. P. 1056.
19. Strangeway R.J., Kepko L., Elphic R.C. et al. FAST Observations of VLF Waves in the Auroral Zone: Evidence of Very Low Plasma Densities // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 25. P. 2065.
20. Pottellette R., Ergun R.E., Treumann R.A., Berthornier M., Carlson C.W., McFadden J.P., Roth I. Modu-

- lated Electronsacoustic Waves in Auroral Density Cavities' FAST Observations // *Geophys. Res. Lett.* 1999. V. 26. № 16. P. 2629.
21. *Backrud-Ivgren M., Stenberg G., André M. et al.* Cluster Observations and Theoretical Identification of Broadband Waves in the Auroral Region // *Ann. Geophys.* 2005. V. 23. № 12. P. 3739.
 22. *De Keyser J., Maggiolo R., Echim M., Dandouras I.* Wave Signatures and Electrostatic Phenomena Above Aurora: Cluster Observations and Modeling // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. A06224. doi:10.1029/2010JA016004.
 23. *Kamaletdinov S.R., Hutchinson I.H., Vasko I.Y., Artemyev A.V., Lotekar A., Mozer F.* Spacecraft Observations and Theoretical Understanding of Slow Electron Holes // *Phys. Rev. Lett.* 2021. V. 127. P. 165101.
 24. *Wang R., Vasko I.Y., Artemyev A.V., Holley L.C., Kamaletdinov S.R., Lotekar A., Mozer F.S.* Multisatellite Observations of Ion Holes in the Earth's Plasma Sheet // *Geophys. Res. Lett.* 2022. V. 49. № 8. e2022GL097919.
 25. *Kamaletdinov S.R., Vasko I.Y., Wang R., Artemyev A.V., Yushkov E.V., Mozer F.S.* Slow Electron Holes in the Earth's Bow Shock // *Phys. Plasmas.* 2022. V. 29. P. 092303.
 26. *Dong Y., Yuan Z., Huang S., Xue Z., Yu X., Pollock C.J., Torbert R.B., Burch J.L.* Observational Evidence of Accelerating Electron Holes and Their Effects on Passing Ions // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. P. 7276.
 27. *Shaikh Z.I., Vasko I.Y., Hutchinson I.H., Kamaletdinov S.R., Holmes J.C., Newman D.L., Mozer F.S.* Slow Electron Holes in the Earth's Magnetosheath // *J. Geophys. Res.: Space Phys.* 2024. V. 129. e2023JA032059.
 28. *Lakhina G.S., Singh S., Rubia R., Devanandhan S.* Electrostatic Solitary Structures in Space Plasmas: Soliton Perspective // *Plasma.* 2021. V. 4. P. 681.
 29. *Трухачев Ф.М., Томов А.В.* Электрические токи в плазме, индуцированные солитонами // *Космические исследования.* 2016. Т. 54. № 5. С. 377.
 30. *Трухачев Ф.М., Васильев М.М., Петров О.Ф.* Солитонные токи (обзор) // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 4. С. 563.
 31. *Dubin A.E., Lebedeva X.I.* Ambiplasma Separation into Matter and Antimatter by a Train of Baryon-acoustic Solitons in the Problem of the Baryon Asymmetry of the Universe // *Chaos, Solitons Fractals.* 2021. V. 152. P. 111391.
 32. *Trukhachev F.M., Gerasimenko N.V., Vasiliev M.M., Petrov O.F.* Unidirectional Transport of Ions and Perturbation of Plasma Distribution Functions by Ion-acoustic Solitons: Numerical Simulation and Analytical Solution // *Phys. Plasmas.* 2023. V. 30. № 2. P. 022113.
 33. *Trukhachev F.M., Gerasimenko N.V., Vasiliev M.M., Petrov O.F.* Matter Transport as Fundamental Property of Acoustic Solitons in Plasma // *Phys. Plasmas.* 2023. V. 30. P. 112302.
 34. *Яковлев В.Ф.* Курс физики. Теплота и молекулярная физика. М.: Просвещение, 1976. 320 с.
 35. *Алешин И.М., Перегудов Д.В.* Некоторые новые свойства сильно нелинейного ионного звука // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия.* 2000. № 1. С. 8.
 36. *Трухачев Ф.М., Васильев М.М., Петров О.Ф.* Влияние ионно-звуковых солитонов на функции распределения фоновой плазмы // *Физика плазмы.* 2022. Т. 48. № 10. С. 967.
 37. *Трухачев Ф.М., Герасименко Н.В., Васильев М.М., Петров О.Ф.* Возмущенная ионно-звуковыми солитонами функция распределения по скоростям ионов плазмы: аналитический расчет на базе КдВ-уравнения // *Физика плазмы.* 2023. Т. 49. № 10. С. 975.
 38. *Трухачев Ф.М., Герасименко Н.В., Васильев М.М., Петров О.Ф.* Особенности функций распределения по скоростям и энергиям для пылевой фракции в присутствии пыле-акустического солитона // *Вестник ОИВТ РАН.* 2022. Т. 7. С. 15.
 39. *Washimi H., Taniuti T.* Propagation of Ion-Acoustic Solitary Waves of Small Amplitude // *Phys. Rev. Lett.* 1966. V. 17. P. 996.
 40. *Вопросы теории плазмы. Сб. ст. Вып. 4 / Под ред. Леонтовича М.А. М.: Атомиздат, 1967. 342 с.*
 41. *Теория вероятностей и математическая статистика. Учеб. пособ. / Под общ. ред. Трофимовой Е.А. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. 160 с.*
 42. *Pickett J.S., Kahler S.W., Chen L.-J. et al.* Solitary Waves Observed in the Auroral Zone: the Cluster Multi-spacecraft Perspective // *Nonlinear Processes in Geophysics.* 2004. V. 11. P. 183.
 43. *Matsumoto H., Kojima H., Miyatake T., Omura Y., Okada M., Nagano I., Tsutsui M.* Electrostatic Solitary Waves (ESW) in the Magnetotail: BEN Wave Forms Observed by GEOTAIL // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. P. 2915.
 44. *Bounds S., Pfaff R., Knowlton S., Mozer F., Temeirin M., Kletzing C.* Solitary Potential Structures Associated with Ion and Electron Beams near 1 R_E // *J. Geophys. Res.* 1999. V. 104. P. 28709.

УДК 533.9...15

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ПРИ РАЗЛЕТЕ УЛЬТРАХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2024 г. С. Я. Бронин, Е. В. Вихров, Б. Б. Зеленер, Б. В. Зеленер*

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

Поступила в редакцию 31.07.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Представлены результаты расчетов методом молекулярной динамики низкочастотных ионных колебаний в ультрахолодной плазме, наблюдавшихся ранее в эксперименте. Обнаружены осцилляции радиальной скорости ионов и изменение направления их потоков при разлете ультрахолодной плазмы в квадрупольном магнитном поле. Это связано с влиянием магнитного поля на дисбаланс зарядов, которое приводит к одновременному существованию потенциальных ям как для электронов, так и для ионов. Также обнаружены колебания ионной температуры с частотой, близкой к ионной плазменной частоте. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

DOI: 10.31857/S0040364424050041

ВВЕДЕНИЕ

Ультрахолодная плазма (УХП), создаваемая из ультрахолодного газа атомов, при ионизации лазером имеет ионную температуру, близкую к 1 К, и плотность до 10^{10} см⁻³. Сочетание низкой температуры и низкой плотности делает УХП уникальной плазменной системой, которая может обладать большим параметром неидеальности ионов плазмы (отношение средней потенциальной энергии ионов к их средней кинетической энергии). Динамика обычной низкотемпературной плазмы высокой плотности имеет масштаб времени в диапазоне от 10^{-18} до 10^{-15} с. Это серьезно усложняет диагностику. Напротив, динамика УХП развивается во временном масштабе от пикосекунд до микросекунд. Также преимуществом УХП является тот факт, что для нее не требуются большие значения напряженностей электрического и магнитного полей из-за малой кинетической энергии частиц.

В обзорах [1–3] представлены многочисленные экспериментальные и теоретические результаты, полученные для УХП, а также показана связь между физическими процессами в плазме с большими энергией и плотностью и УХП. В работах [1–3] рассматривалась ультрахолодная нестационарная плазма, которая получалась в результате воздействия наносекундного лазерного импульса на облако ультрахолодного газа

атомов. Время ее существования около 100 мкс. Однако позднее удалось получить квазистационарную УХП [4], которая может существовать неограниченное время. Есть большое сходство в динамике ультрахолодной нейтральной плазмы и равновесной горячей плазмы, в том числе созданной быстрым импульсным лазерным облучением твердотельных и тонкопленочных мишеней. Кроме того, физика протекающих процессов для УХП и для любой невырожденной двухкомпонентной плазмы идентична.

Одним из интересных направлений исследования УХП является изучение различных видов колебаний, в том числе в электрических и магнитных полях. В [5] исследовались колебания температуры ионов при отсутствии внешних полей. Оказалось, что частота этих колебаний близка к плазменной ионной частоте.

В работах [6–8] изучались резонансные колебания электронов разлетающейся плазмы в радиочастотном поле. Как было показано в [9], эти резонансы связаны с наличием потенциальной ямы для электронов. Она возникает в результате вылета части электронов из облака плазмы в начальный момент времени и образования дисбаланса заряда. В [9] были рассчитаны различные моды этих резонансов, которые хорошо согласуются с экспериментом.

В работах [10, 11] экспериментально исследовались колебания скорости ионов в однородном

магнитном поле. Было показано, что для скорости ионов в направлении, перпендикулярном направлению магнитного поля, возникают затухающие со временем колебания.

Особый интерес представляют колебания скорости ионов в квадрупольном магнитном поле [12], которое является примером ловушки с магнитными пробками. Этот эксперимент проводился с целью изучения возможности удержания разлетающейся плазмы в ловушке с магнитными пробками. В [12] исследовалась УХП щелочноземельного атома Sr. При ионизации внешнего электрона атома щелочноземельных элементов у внешнего электрона образованного иона энергия перехода на первый возбужденный уровень находится в оптическом диапазоне. Это позволяет наблюдать ионы в процессе эксперимента при помощи лазера с частотой этого перехода. Квадрупольное магнитное поле с градиентом $B' = 150$ Гс/см формировалось при помощи двух катушек в конфигурации Гельмгольца, но с противоположно направленным магнитным полем. Начальная электронная температура была $T_{e0} = 20, 40, 160$ К при начальной плотности плазмы $n_0 = (1.5-3.9) \times 10^9$ см⁻³. Число ионов в плазме составляло примерно 10^8 . Размер облака плазмы $\sigma_0 \sim 0.1$ см. Начальная конфигурация плазмы определялась цилиндрической формой облака атомов в квадрупольном магнитном поле. Распределения концентрации и скорости ионов в зависимости от времени определялись при помощи обработки спектра флуоресценции ионов.

Ранее в работе [13] методом молекулярной динамики было проведено моделирование разлета облака двухкомпонентной ультрахолодной плазмы Sr с начальной цилиндрической конфигурацией в квадрупольном магнитном поле. В [13] представлена картина распределения электронов и ионов в процессе разлета в зависимости от времени, дан ее анализ, установлено подобие временной зависимости концентрации плазмы от ее параметров и магнитного поля и получено удовлетворительное согласие с экспериментом. Результаты расчетов подтвердили экспериментальные данные о влиянии квадрупольного магнитного поля на увеличение времени удержания плазмы. Однако при этом показано, что такой эффект достигает насыщения при существенном росте градиента магнитного поля. В расчете использовались реальные массы частиц. При решении уравнений движения учитывались кулоновское взаимодействие между всеми частицами, а также квадрупольное магнитное поле. Для расчета магнитного поля было выбрано близкое к реализуемому в экспериментах его распределение, соответствующее двум кольцевым одинакового радиу-

са противоположно направленным токам, между которыми находится исследуемая плазма. Выбранные параметры расчета были близки к параметрам экспериментов [12]. При этом число частиц составляло $N_0 = N_i = N_e = 10000$ и начальный размер области плазмы $\sigma_0 = 0.087$ см отличался от экспериментального [12] в меньшую сторону, так как молекулярно-динамическое моделирование при реальных размерах является затруднительным. Однако сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными возможно благодаря установленному в [12] и подтвержденному расчетами в [13] автомодельному характеру временной зависимости параметров разлетающейся плазмы. Такие величины, как размер плазмы $\sigma(t)$ и концентрация ионов $n_i(t)$, отнесенные к их начальным значениям σ_0 и n_{i0} , являются стандартными функциями безразмерного времени, характерный масштаб которого есть отношение начального размера плазмы $\sigma_0 = \sqrt{\langle r^2 / 3 \rangle_{t=0}}$ к характерной ско-

рости разлета $V_T = \sqrt{kT_{e0} / m_i} / \tau_{\text{exp}} = \sigma_0 / V_T$ (где $\tau_{\text{exp}} = \sigma_0 / \sqrt{kT_{e0} / m_i}$). Важной характеристикой квадрупольного магнитного поля является величина B' , описывающая линейную зависимость поля от координат вблизи центральной точки так, что при малых r $B_z(0, 0, z) \approx B'_z z$, $B_x(x, 0, 0) \approx -0.5B'_x x$, $B_y(0, y, 0) \approx -0.5B'_y y$. Для адекватного моделирования разлета плазмы в присутствии магнитного поля было установлено соотношение расчетного и экспериментального значений величины B' , позволяющее сопоставлять результаты расчетов с экспериментом. В [13] показано, что для подобию параметров расчета и эксперимента величина градиента магнитной индукции B' в расчетах должна выбираться такой, чтобы безразмерный параметр

$$\beta = \frac{e}{c} \frac{B' \sigma_0^2}{\sqrt{m_e k T_{e0}}}$$

совпадал с экспериментальным значением (e — заряд электрона в CGSE, T_{e0} — начальная температура электронов в градусах Кельвина, c — скорость света в см/с, k — константа Больцмана, m_e и m_i — массы электрона и иона в г).

В [13] показано, что в процессе разлета можно выделить три фазы расширения. На начальной фазе между частицами преобладает электрическое взаимодействие. В связи с тем, что часть электронов быстро покидает плазму, возникает дисбаланс зарядов $\Delta N = N_i - N_e > 0$ и происходит формирование электронной потенциальной ямы. Так как размер плазмы все еще относительно невелик, то магнитное поле не оказывает заметного влияния на процесс расширения.

Вторая фаза представляет собой промежуточное состояние, которое характеризуется сопоставимым вкладом как электрического, так и магнитного взаимодействий. По мере расширения плазмы, глубина электрической потенциальной ямы достигает нуля и наступает третья фаза. Так как размер плазмы становится относительно большим, то движение частиц определяется их взаимодействием с магнитным полем. Отдельный интерес представляют собой процессы, происходящие в промежуточном состоянии. Оказывается, что магнитное поле влияет на зависимость дисбаланса зарядов от координат. При этом возникают области, в которых преобладает электронная компонента ($\Delta N < 0$).

КОЛЕБАНИЯ ИОННОЙ РАДИАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПРИ РАЗЛЁТЕ УЛЬТРАХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ В КВАДРУПОЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

На рис. 1 показана зависимость нормированного дисбаланса $\Delta N/N_0$ от безразмерного радиуса r/σ_0 для различных значений градиента магнитного поля. Отрицательная величина дисбаланса приводит к возникновению потенциальной ямы для ионов, причем эта яма существует внутри соответствующей ямы для электронов.

Рис. 2 демонстрирует зависимость потенциальной энергии ионов U/T_{e0} , усредненной по угловым координатам, от безразмерного радиуса

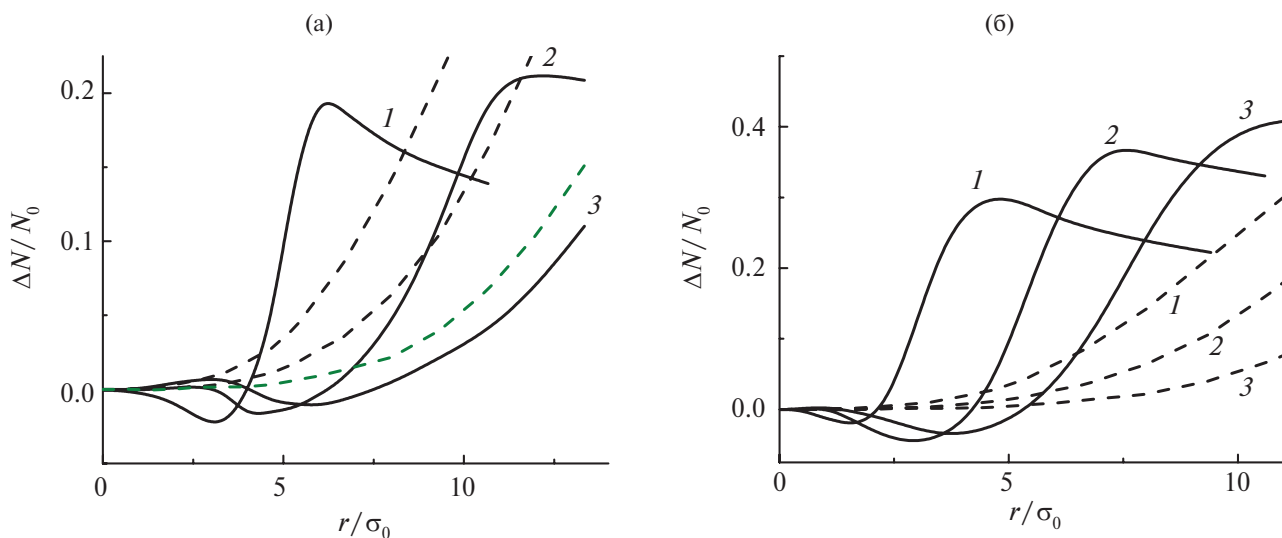


Рис. 1. Зависимость $\Delta N/N_0$ от r/σ_0 при различных значениях β и t/τ_{exp} : 1 – $t/\tau_{\text{exp}} = 2.5$, 2 – 5.0, 3 – 7.5: сплошные линии – $\beta = 6.7$ (а) и 38 (б); штриховые – $\beta = 0$, $\sigma_0 = 0.015$ (а) и 0.087 см (б).

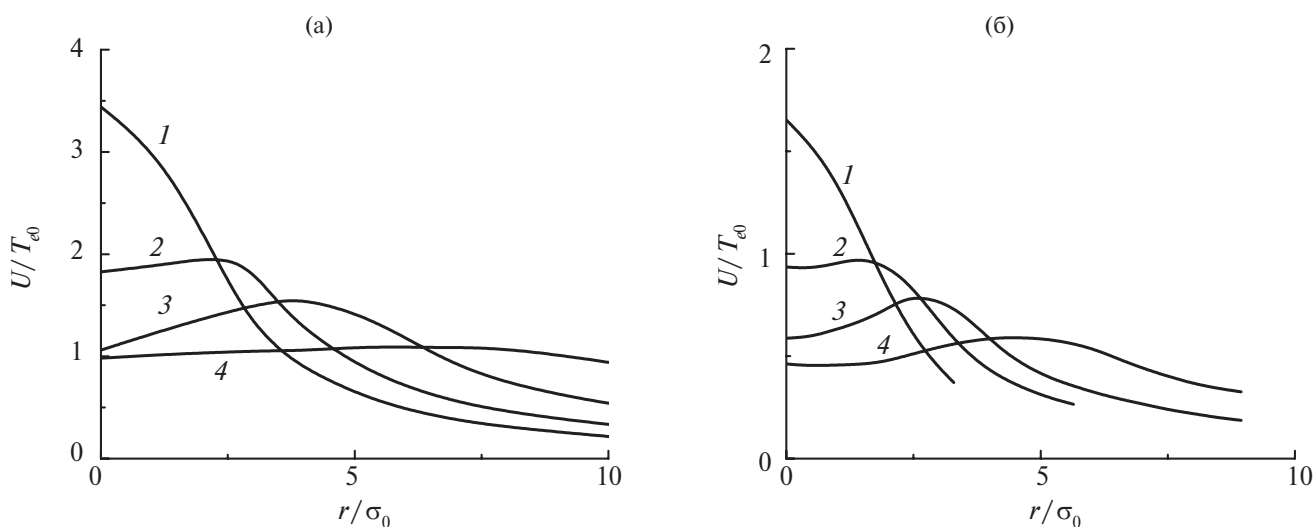


Рис. 2. Зависимость ионной потенциальной энергии U/T_{e0} от r/σ_0 для различных значений β и t/τ_{exp} : (а) – $\beta = 6.7$, 1 – $t/\tau_{\text{exp}} = 0.10$, 2 – 0.25, 3 – 0.50, 4 – 1.50; (б) – $\beta = 38$, 1 – $t/\tau_{\text{exp}} = 0.5$, 2 – 1.5, 3 – 2.5, 4 – 5.0.

для различных значений времени. Видно наличие электрической потенциальной ямы для ионов.

Дисбаланс зарядов влияет на потенциальную энергию ионов и, как следствие, на их движение. На рис. 3 приведена зависимость нормированной радиальной скорости ионов $\langle v_{ir} \rangle$, усредненной по угловым координатам, для различных значений градиента магнитного поля. Потенциальная яма для ионов может быть причиной возникновения осцилляций их радиальной скорости.

Аналогичные колебания наблюдаются в эксперименте [14]. Максимальная погрешность при измерении радиальной скорости в [14] составляет порядка 15%. Заметим, что зависимость усредненной по угловым координатам скорости расширения от времени и радиуса приблизительно равна соответствующей величине для идеального газа $V_r \approx rt/(t^2 + \tau_{\text{exp}}^2)$ с максимумом, достигаемым в момент времени τ_{exp} и равным $0.5r/\tau_{\text{exp}}$.

С течением времени наличие внешнего магнитного поля искажает сферическую симметрию плазмы. При этом внешнее поле влияет на электроны сильнее, чем на ионы, что приводит к искажению пространственного распределения электронов и их электрического потенциала. Вначале этот эффект относительно невелик.

Рис. 4а демонстрирует зависимость радиальной и поперечной ионных скоростей ($\tau_{\text{exp}} V_r/r$ и $\tau_{\text{exp}} V_{\theta}/r$) от угла θ при $t/\tau_{\text{exp}} = 1$, $\beta = 38$ и $r/\sigma_0 = 1.25$, что соответствует максимуму, изображенному на рис. 3. На рис. 4б представлены аналогичные данные для момента $t/\tau_{\text{exp}} = 5$, что соответствует минимуму, изображенному на рис. 3. При этом обнаруживается формирование обратных ионных потоков во всех областях, за исключением плоскости $x = 0$. Поперечные скорости ионов обеспечивают их дальнейшее движение к оси симметрии. На рис. 4в приведены данные для момента $t/\tau_{\text{exp}} = 8$, который соответствует второму максимуму, показанному на рис. 3. Здесь распределение ионных скоростей

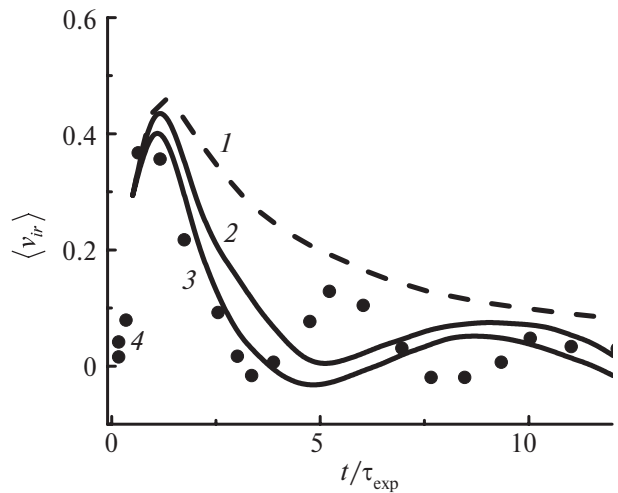


Рис. 3. Зависимость нормированной радиальной скорости ионов, усредненной по угловым координатам $\langle v_{ir} \rangle = \tau_{\text{exp}} \langle v_{ir} \rangle / r$ от времени при $r/\sigma_0 = 1.25$ и различных значений β : 1 – $\beta = 0$, 2 – 6.7, 3 – 38.0, 4 – эксперимент [14].

по углам вновь становится практически симметричным. Под влиянием магнитного поля радиальная скорость ионов уменьшается, что приводит к снижению кинетической энергии направленного движения.

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ИОННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ УЛЬТРАХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ

Колебания ионной температуры при разлете ультрахолодной плазмы на малых временах при отсутствии магнитного поля с частотой, близкой к ионной плазменной частоте, наблюдались в эксперименте [5]. На рис. 5 представлены результаты расчетов средней по объему температуры ионов в зависимости от времени, отнесенного к периоду ионных плазменных колебаний. Расчеты выполнены для ионов Sr с началь-

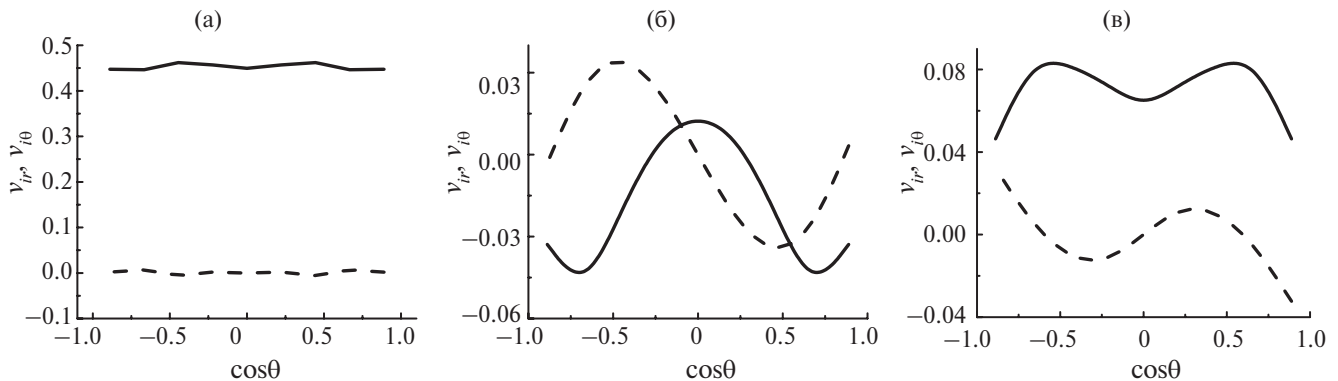


Рис. 4. Зависимость радиальной $v_{ir} = \tau_{\text{exp}} V_r/r$ (сплошная линия) и поперечной $v_{i\theta} = \tau_{\text{exp}} V_{\theta}/r$ (штриховая) ионных скоростей от $\cos\theta$ при $\beta = 38$ и $r/\sigma_0 = 1.25$: (а) – $t/\tau_{\text{exp}} = 1$, (б) – 5, (в) – 8.

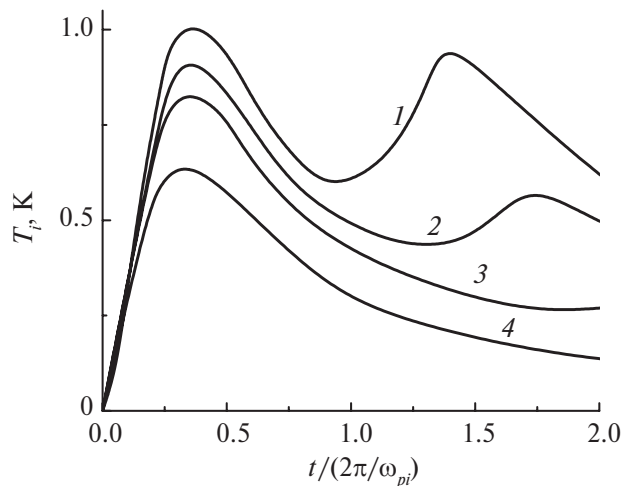


Рис. 5. Зависимость средней по объему T_i от времени: 1 – $T_{e0} = 400$ К, 2 – 200, 3 – 100, 4 – 50.

ной плотностью $n = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и с числом частиц $N = 10000$, намного меньшим, чем в эксперименте. Используемая в работе [5] нормировка температуры, учитывающая начальный разогрев ионов, в данном случае не актуальна, поскольку из-за малого числа частиц при временах порядка периода колебаний температура ионов составляет не более одного процента их кинетической энергии. Расчеты авторов так же, как и эксперимент, показали, что частота колебаний ионной температуры близка к плазменной ионной частоте, а амплитуда колебаний зависит от начальной температуры электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод молекулярной динамики с использованием относительно небольшого числа частиц ($N_i = N_e = 10000$) позволил обнаружить низкочастотные ионные колебания в ультрахолодной плазме, наблюдавшиеся ранее в эксперименте [5, 14]. Показано, что внешнее квадрупольное магнитное поле существенно влияет на процесс расширения ультрахолодной плазмы. Дисбаланс зарядов ΔN зависит от β , r/σ_0 и t/τ_{exp} . Изменение знака ΔN приводит к возникновению электрической потенциальной ямы как для ионов, так и для электронов. Такой сложный потенциальный профиль обуславливает колебания радиальной скорости ионов и приводит к изменению направления их потоков.

Также получены колебания ионной температуры при разлете ультрахолодной плазмы на малых временах при отсутствии магнитного поля с частотой, близкой к ионной плазменной частоте, которые наблюдались в эксперименте [5].

Теоретические исследования выполнены при поддержке РНФ (грант № 23-72-10031). Разра-

ботка вычислительной программы поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-00270-24-00). Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН, а также Суперкомпьютерному центру коллективного пользования ИПМ им. М.В. Келдыша РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bergeson S.D., Baalrud S.D., Ellison C.L. et al. Exploring the Crossover between High-energy-density Plasma and Ultracold Neutral Plasma Physics // *Phys. Plasmas*. 2019. V. 26. P. 10.
2. Killian T.C., Pattard T., Pohl T., Rost J.M. Ultracold Neutral Plasmas // *Phys. Rep.* 2007. V. 449. P. 77.
3. Lyon M., Rolston S. Ultracold Neutral Plasmas // *Rep. Prog. Phys.* 2016. V. 80. P. 017001.
4. Zelener B.B., Vilshanskaya E.V., Morozov N.V. et al. Steady-state Ultracold Plasma Created by Continuous Photoionization of Laser Cooled Atoms // *Phys. Rev. Lett.* 2024. V. 132. P. 115301.
5. McQuillen P., Strickler T., Langin T. Ion Temperature Evolution in an Ultracold Neutral Plasma // *Phys. Plasmas*. 2015. V. 22. № 3. P. 033513.
6. Kulin S., Killian T.C., Bergeson S.D., Rolston S.L. Plasma Oscillations and Expansion of an Ultracold Neutral Plasma // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. № 2. P. 318.
7. Fletcher R.S., Zhang X.L., Rolston S.L. Observation of Collective Modes of Ultracold Plasmas // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. № 10. P. 105003.
8. Twedt K.A., Rolston S.L. Electronic Detection of Collective Modes of an Ultracold Plasma // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. № 6. P. 065003.
9. Bronin S.Y., Vikhrov E.V., Saakyan S.A. et al. Electronic Resonances in Expanding Non-neutral Ultracold Plasma // *Phys. Plasmas*. 2024. V. 31. P. 033507.
10. Zhang X.L., Fletcher R.S., Rolston S.L. et al. Ultracold Plasma Expansion in a Magnetic Field // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. № 23. P. 235002.
11. Pak C., Billings V., Schlitters M. et al. Preliminary Study of Plasma Modes and Electron-ion Collisions in Partially Magnetized Strongly Coupled Plasmas // *Phys. Rev. E*. 2024. V. 109. P. 015201.
12. Gorman G.M., Warrens M.K., Bradshaw S.J., Killian T.C. Magnetic Confinement of an Ultracold Neutral Plasma // *Phys. Rev. Lett.* 2021. V. 126. № 8. P. 085002.
13. Bronin S.Y., Vikhrov E.V., Zelener B.B., Zelener B.V. Ultracold Plasma Expansion in Quadrupole Magnetic Field // *Phys. Rev. E*. 2023. V. 108. № 4. P. 045209.
14. Schlitters M., Miller M., Farley B., Bergeson S.D. Comment on “Ultracold Plasma Expansion in Quadrupole Magnetic Field” // *Phys. Rev. E*. 2024. V. 110. P. 027201.

УДК 661.666.22

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИГЛОПРОБИВНОГО УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА С ДВУМЯ ТИПАМИ УПЛОТНЕНИЯ

© 2024 г. А. В. Вершинин^{1, *}, А. С. Карсаков¹, В. И. Горбатов^{2, 3},
А. А. Куриченко², И. В. Магнитский⁴, М. В. Магнитская⁴, С. В. Тащилов⁴

¹ АО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург, Россия

² ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

⁴ АО «Композит», г. Королев, Россия

*E-mail: av_vershinin@inbox.ru

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 26.07.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Методом плоских температурных волн измерена температуропроводность образцов, вырезанных из двух типов углерод-углеродных композиционных материалов вдоль и поперек их основного направления армирования. В качестве армирующего компонента углерод-углеродных композиционных материалов использовался иглопробивной каркас на основе углеродной биаксиальной ткани марки АСМ С400В из высокопрочного карбонизованного волокна. Для первого типа углерод-углеродного композиционного материала армирующий компонент уплотнен пироуглеродной матрицей, для второго — коксовой матрицей. Плотность исследованных материалов составляла 1.77 и 1.95 г/см³ соответственно. По результатам измерения температуропроводности в диапазоне 600–1700 К рассчитаны температурные зависимости коэффициента теплопроводности, позволяющие оценить теплопроводность исследованных материалов в зависимости от направления армирования (оси анизотропии). Показано отличие коэффициента теплопроводности как по величине, так и по форме политерма в зависимости от способа уплотнения иглопробивных углеродных каркасов углерод-углеродных композиционных материалов. Обсуждается механизм теплопроводности в углерод-углеродных композиционных материалах.

DOI: 10.31857/S0040364424050052

ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) являются перспективными при изготовлении узлов и агрегатов [1], эксплуатируемых в среде высокотемпературных агрессивных газов [2, 3]. Иглопробивные углеродные каркасы со схемой армирования 2.5Д хорошо зарекомендовали себя при производстве УУКМ. Преимущество технологии состоит в том, что иглопробитие обеспечивает получение мелкоячеистого каркаса с плотно скрепленными между собой слоями, что позволяет получить более плотный, прочный и менее склонный к расслоениям каркас, чем изготавливаемый по тканопрошивной технологии. Кроме того, данная технология изготовления является ав-

томатизированной и не требует непрерывного участия оператора в процессе формования каркаса.

На сегодняшний день существуют две основные технологии формирования углеродной матрицы в углеродном армирующем каркасе: жидкофазная и газофазная. В зависимости от технологии в углеродном каркасе формируется пековый кокс или пироуглерод соответственно.

Теплозащитные покрытия на основе УУКМ, изготовленные газофазным уплотнением армирующих углеродных каркасов пироуглеродной матрицей [2, 4, 5], характеризуются высокой прочностью [6] и эрозионной стойкостью при сравнительно небольшой массе, а также возможностью сохранять свои свойства при температурах выше 2500°C.

Наряду с газофазным уплотнением углеродных каркасов осуществляется насыщение каркаса коксом каменноугольного пека. Насыщение коксом увеличивает плотность, уменьшает пористость и, как следствие, газопроницаемость материала. Данная технология изготовления используется с целью увеличения прочностных характеристик материала [5].

Плотность иглопробивного каркаса до газофазного или жидкофазного уплотнения составляет 0.7 г/см^3 , а после — $1.6\text{--}1.9 \text{ г/см}^3$, что сопоставимо с графитовыми материалами конструкционных марок [7]. Благодаря таким методам изготовления, УУКМ характеризуются высокой анизотропией теплофизических и механических свойств [8].

Анизотропия теплофизических свойств podczas является основополагающим фактором в выборе данного класса материалов при конструировании теплонагруженных узлов и агрегатов, работающих длительное время при воздействии высоких температур. Высокая теплопроводность вдоль плоскости основного направления армирования и относительно низкая перпендикулярно данной плоскости [9, 10] позволяют ориентировать заготовки материала для достижения оптимального соотношения теплозащитных и механических свойств. К настоящему времени в литературе отсутствуют данные по теплофизическим характеристикам УУКМ, изготовленных с использованием иглопробивных углеродных каркасов на основе углеродной биаксиальной ткани марки АСМ С400В из высокопрочного карбонизованного полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с газофазным и жидкофазным уплотнением.

В данной работе проведено экспериментальное исследование коэффициента температуропроводности образцов УУКМ, уплотненных углеродной (типа ИПГ) и коксовой (типа ИПП) матрицами, полученных по газофазной и жидкофазной технологиям соответственно, в интервале температур от 600 до 1700 К вдоль различных направлений анизотропии.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Производство УУКМ типа ИПГ и ИПП осуществляется в АО «Композит» — ведущей материаловедческой организации ГК «Роскосмос» (г. Королев). Материалы заготовок образцов выполнены на основе иглопробивного углеродного каркаса, состоящего из чередующихся слоев углеродных тканей АСМ С400В, изготовленных из окисленного ПАН-волокна. Ткань представляет собой наложенные друг на друга без переплетения два слоя углеродной ленты с углом

между ними 90° , прошитых полиэфирной нитью для обеспечения связности. Слои ленты образованы жгутами углеродного волокна марки УМТ49S-12К, состоящими из филаментов нити диаметром 6–8 мкм. Шаг армирования материала в направлении, перпендикулярном слоям, составлял примерно 0.5–0.7 мм. Отличительной особенностью материала типа ИПГ от материала типа ИПП является технология уплотнения углеродного каркаса. Каркас материала типа ИПГ уплотнен пироуглеродом. Пироуглерод получается из природного газа при температуре около 1000°C . Каркас материала типа ИПП уплотнен коксом, сформированным в процессе карбонизации пека каменноугольного электродного среднетемпературного марки «Б» при давлении порядка 60 МПа и температуре около 1000°C с последующей высокотемпературной обработкой (ВТО) при 2100°C .

Внешний вид исследуемых материалов приведен на рис. 1. Видно, что они имеют слоистую структуру с толщиной слоя $\sim 0.7 \text{ мм}$, состоящего из углеродной матрицы и армирующего волокна. Плоскость армирования $X\text{--}Y$ расположена вдоль слоев углеродной ткани, ось Z направлена перпендикулярно им. Таким образом, у данных материалов имеются два характерных направления и, соответственно, два основных компонента тензора кинетических свойств: в направлении плоскостей слоев и перпендикулярно этим плоскостям. При этом сами значения свойств являются эффективными, так как характеризуют свойства данного объема слоистого материала в том или ином направлении.

Экспериментальное исследование температуропроводности данных материалов при высоких температурах проводилось методом плоских температурных волн [11] на оригинальной установке, описанной в [12]. Теоретическое обоснование, определение оптимальных условий измерений и экспериментальная проверка применимости метода плоских температурных волн к слоистым гетерогенным материалам даны в [13, 14]. Что касается дополнительных ограничений, накладываемых на измерения темпера-

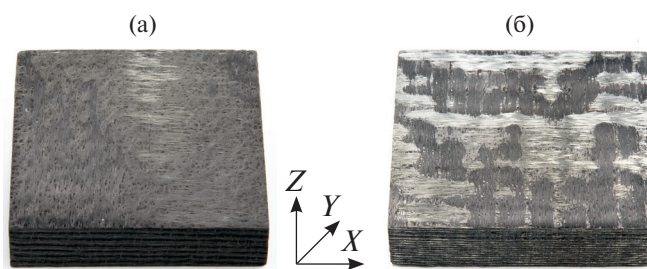


Рис. 1. Внешний вид УУКМ: (а) — образец № 1, (б) — № 2.

туропроводности таких материалов, как УУКМ, то они относятся к соблюдению условий «однородности» образца. Другими словами, образец должен быть представительным, т.е. характеризовать свойство всего материала, а не только какого-либо его компонента. Реально «однородность» образца повышается при увеличении его толщины. Начиная с некоторого значения толщины, результаты измерений эффективных теплофизических свойств становятся одинаковыми, что является подтверждением однородности исследуемых образцов.

Образцы УУКМ марок ИПГ и ИПП (далее образцы №№ 1, 2) вырезаны из заготовок материала методом фрезерования вдоль (плоскость $X-Y$) и поперек (ось Z) основного направления армирования. Они представляли собой квадратные плоскопараллельные пластины со стороной 11 мм и толщиной 1.5–3 мм. Перед загрузкой в измерительную камеру готовые образцы исследовались под микроскопом на наличие возможных трещин и дефектов на поверхностях.

Измерения проводились в атмосфере чистого гелия в режиме термоциклирования от комнатной температуры до 1700 К. Темп нагрева и охлаждения образцов не превышал 5 К/мин. Для возбуждения плоских температурных волн применялось модулированное по амплитуде излучение инфракрасного лазера типа ЛГН-701 (длина волны излучения – 10.6 мкм, мощность – 60 Вт). Для регистрации средней температуры образца использовался термопарный датчик (BP5/BP20). Колебания температуры на поверхности образца, противоположной к нагреваемой, контролировались при помощи фотоэлектрического датчика (фотодиода). Установленный перед ним коллиматор ограничивал площадь визируемой центральной части образца. Данная область обзора имеет диаметр ~2 мм и достаточно велика по сравнению с масштабом микроструктуры. Поэтому фотоприемник регистрирует колебание средней температуры поверхности образца, что позволяет избежать сложностей при оценке температуропроводности из-за локальных различий температуры поверхности, возникающих вследствие различий в коэффициентах теплопроводности и температуропроводности волокон и матрицы.

Сигналы с датчиков после прохождения через линейные нормирующие цепи подавались на внешний аналого-цифровой преобразователь Е14-440, а затем в компьютер для обработки. Расчет амплитуды и фазового сдвига колебаний температуры по отношению к колебаниям лазерного излучения (теплового потока) осуществлялся поперiodно в соответствии с квазиоптимальной процедурой, включающей пре-

образование Фурье. Частоты модуляций лазерного излучения выбирались в диапазоне от 4.0 до 16 Гц при условии, чтобы запаздывание температурной волны в исследуемом образце было не меньше 150°. Расчет температуропроводности проводился по значениям фазового сдвига, частоте модуляции и толщине образца без учета линейного расширения.

Относительная расширенная неопределенность измерения коэффициента температуропроводности в рассматриваемом интервале температур составила 3% и средней температуры образца – 1.4% с коэффициентом охвата $k = 2$. На данную методику экспериментального определения теплофизических свойств получен аттестат ФГУП «ВНИИМС» [15].

Плотность УУКМ определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 18898-89 (ISO 2738-87) с открытыми порами. Образцы для исследования вырезаны в виде пластин размерами 45×45 мм² и толщиной 10 мм. Масса образцов измерялась на аналитических весах Shimadzu AW220 с погрешностью менее ±0.1 мг, размеры – электронным длинномером ШЦ-II-250-0.05 (с погрешностью ±0.005 мм), который поверялся по образцовым мерам непосредственно перед измерениями. Определенная таким методом плотность образцов №№ 1 и 2 составила 1.77 и 1.95 г/см³ соответственно.

Для калибровки установки были произведены измерения температуропроводности графита марки РОСО АХМ-5Q. Результаты измерений представлены на рис. 2. Каждая точка на графике отражает значения, осредненные по 100 периодам колебаний температуры. В исследованном интервале температур 600–1750 К полученная

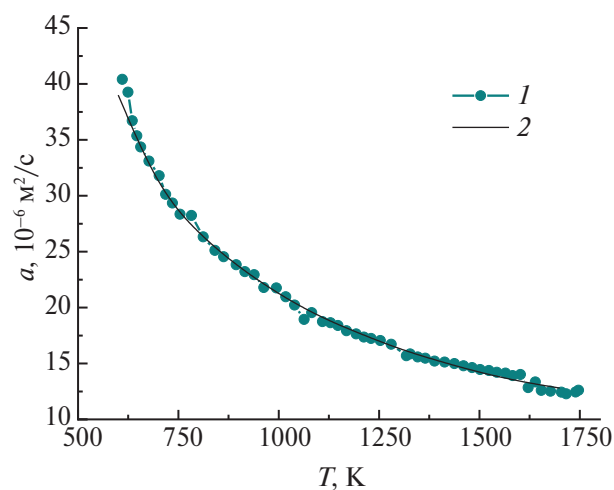


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента температуропроводности графита марки РОСО АХМ-5Q: 1 – результаты измерений, 2 – данные [16].

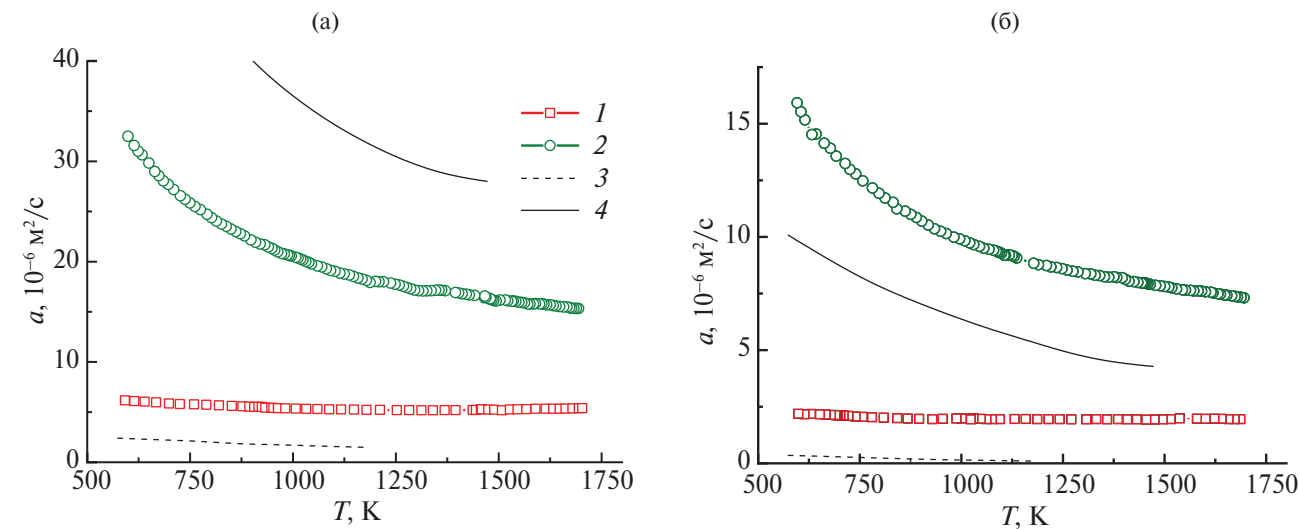


Рис. 3. Температурные зависимости температуропроводности вдоль X – Y (а) и вдоль Z (б) образцов УУКМ: 1 – № 1, 2 – № 2; 3 – [9], 4 – [10].

температурная зависимость температуропроводности графита (кривая 1) хорошо согласуется с табличными данными [16] (кривая 2). Максимальное отклонение экспериментальных точек от калибровочной кривой (до 7%) наблюдается в начале температурного диапазона, соответствующего пороговой чувствительности используемого фотоприемника. В остальной части диапазона отклонение не превышает 4%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений температурной зависимости коэффициента температуропроводности $a(T)$ образцов УУКМ марок ИПГ и ИПП по взаимно перпендикулярным осям (X и Z) показаны на рис. 3. Наибольшую температуропроводность каждый из образцов имеет в плоскости X – Y . В направлении оси Z она в два–три раза ниже, чем в направлении армирования, что свойственно высокоанизотропным УУКМ. Также наблюдается значительное влияние на данное свойство вида уплотнения углеродного каркаса. Так, политермы температуропроводности образца № 1 практически не зависят от температуры. Такое поведение $a(T)$ характерно для аморфизованных графитовых материалов на основе пиролитического углеро-

да с турбостратной структурой [17, 18]. В то же время изменение температуропроводности образца № 2 с ростом температуры носит быстро убывающий характер. При этом порядок величины и вид зависимости $a(T)$ как в плоскости X – Y , так и в направлении Z хорошо согласуются с литературными данными (кривые 3, 4) для такого класса материалов. Действительно, в работе [9] исследовался материал с пироуглеродным уплотнением углеродного каркаса, что очень близко к технологии изготовления материала ИПГ, тогда как материал CX-270G [10] изготовлен по технологии, схожей с технологией изготовления материала ИПП, в которой пекковая матрица также подвергалась графитизации при высоких температурах. Обработка полученных данных осуществлялась с помощью линии тренда полиномом

$$a(T) = A - BT + CT^2 - DT^3. \tag{1}$$

Значения коэффициентов и достоверность аппроксимации приведены в таблице.

Измерения для образцов в режиме нагрев–охлаждение показывают полную повторяемость представленных данных во всем температурном диапазоне, что свидетельствует о стабильности их теплофизических свойств.

Значения коэффициентов в формуле (1) для образцов УУКМ марок ИПГ и ИПП

Образец	A	$B, 10^{-3}$	$C, 10^{-6}$	$D, 10^{-10}$	Достоверность аппроксимации
ИПГ (ось X)	9.366	7.764	4.735	9.366	0.993
ИПГ (ось Z)	3.386	3.285	2.264	4.85	0.992
ИПП (ось X)	88.59	145	100.8	241.7	0.999
ИПП (ось Z)	39.04	60.33	40.69	95.69	0.999

На основании сведений о температуропроводности a , плотности ρ и удельной теплоемкости C_p с помощью соотношения [19]

$$\lambda = aC_p\rho \quad (2)$$

были рассчитаны температурные зависимости коэффициентов теплопроводности $\lambda(T)$ образцов №№ 1, 2. В расчетах использовались данные по удельной теплоемкости и температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), взятые из [20]. Такое заимствование вполне оправдано, так как удельная теплоемкость и коэффициенты линейного расширения углерод-углеродных композиционных материалов одного типа, изготовленных по схожим технологиям, практически совпадают [9].

Оценим влияние теплового расширения на результаты расчета коэффициентов теплопроводности λ_{xy} и λ_z , имея в виду, что учет теплового расширения для температуропроводности увеличивает ее значение в $[1 + \alpha(T - T_0)]^2$ раз (по толщине $\alpha = \alpha_z$, вдоль слоев $\alpha = \alpha_{xy}$). Для этого перепишем формулу (2) в виде

$$\lambda_{xy}(T) = a_{xy}(T)C_p(T) \frac{\rho_0}{[1 + \alpha_z(T - T_0)]},$$

$$\lambda_z(T) = a_z(T)[1 + \alpha_z(T - T_0)] \times$$

$$\times C_p(T) \frac{\rho_0}{[1 + \alpha_{xy}(T - T_0)]^2},$$

где $a_{xy}(T)$ и $a_z(T)$ — политермы температуропроводности вдоль и поперек слоев без учета ТКЛР; $T_0 = 300$ К — комнатная температура; ρ_0 — плотность образца при T_0 . Подставив в эти соотношения значения ТКЛР $\alpha_{xy} = 0.56 \times 10^{-6}$ и $\alpha_z = 2.04 \times 10^{-6}$ 1/К [20], придем к тому, что в конце температурного диапазона (1750 К) коэффициент теплопроводности $\lambda_{xy}(T)$ уменьшится на 0.3%, а $\lambda_z(T)$ увеличится на 0.13% по отношению к значениям теплопроводности, рассчитанным с нулевыми значениями ТКЛР. Этот вклад в неопределенность коэффициентов теплопроводности можно считать незначительным по сравнению с погрешностями определения температуропроводности и удельной теплоемкости.

Имеющиеся результаты измерений удельной теплоемкости УУКМ и графитов [16, 17, 21, 22] не выявляют значительных расхождений в публикациях различных исследователей и согласуются в пределах 5% с данными [20], которые аппроксимируются уравнением

$$C_p(T) = -38.0528 + 0.0041618T +$$

$$+ 741.254/T - 0.707584\sqrt{T} + 19.091\lg T.$$

Незначительный (по сравнению с теплопроводностью) разброс данных по теплоемкости

УУКМ объясняется макроструктурной «нечувствительностью» данного свойства.

Таким образом, погрешность (среднеквадратичное значение) определения $\lambda(T)$ по данной методике в рассматриваемом диапазоне температур оценивается в пределах 6%.

На рис. 4 показаны результаты расчета коэффициента теплопроводности образцов УУКМ в зависимости от температуры и направления теплового потока относительно плоскости армирования. Видно, что коэффициенты теплопроводности образца № 1 для обоих направлений теплового потока с повышением температуры медленно растут, а образца № 2 — нелинейно (с положительной кривизной) убывают.

Полиномиальная (для ИПГ) и степенная (для ИПП) аппроксимации полученных данных дают следующие выражения:

$$\lambda_{xy}(T) = 4.732 + 2.837 \times 10^{-2} T -$$

$$- 2.288 \times 10^{-5} T^2 + 6.368 \times 10^{-9} T^3,$$

$$R^2 = 0.993;$$

$$\lambda_{xy}(T) = 996.32 T^{-0.384}, R^2 = 0.99;$$

$$\lambda_z(T) = 2.72 + 5.923 \times 10^{-3} T -$$

$$- 4.334 \times 10^{-6} T^2 + 1.28 \times 10^{-9} T^3,$$

$$R^2 = 0.997;$$

$$\lambda_z(T) = 558.24 T^{-0.406}, R^2 = 0.995.$$

Сравнение зависимостей $\lambda(T)$ образцов марок ИПГ и ИПП в разных направлениях армирования показывает, что во всем температурном диапазоне зависимости теплопроводности образцов отличаются как по величине, так и по форме, несмотря на то, что технология и сырье (ПАН), используемое для изготовления каркасов обоих образцов, применялись идентичные. Отсюда можно предположить, что основной вклад в теплопроводность материала вносит состояние углеродной матрицы, а именно ее структура и плотность. Исходя из этого, проанализируем процесс переноса тепла в исследованных образцах.

В современной теории теплопроводности предполагается, что тепло в твердых неметаллических веществах переносится в основном фонами (квантами энергии $\hbar\omega$ различных мод колебаний решетки) [23, 24]. Это относится и к токопроводящим маркам УУКМ. Число Лоренца для них равно 1200 мкОм Вт/К [25], что на пять порядков больше значения числа Лоренца для обычных металлов и сплавов. Тогда, согласно формуле Дебая, теплопроводность УУКМ может быть выражена следующим образом:

$$\lambda_\phi = \frac{1}{3} v C_p \rho l_\phi, \quad (3)$$

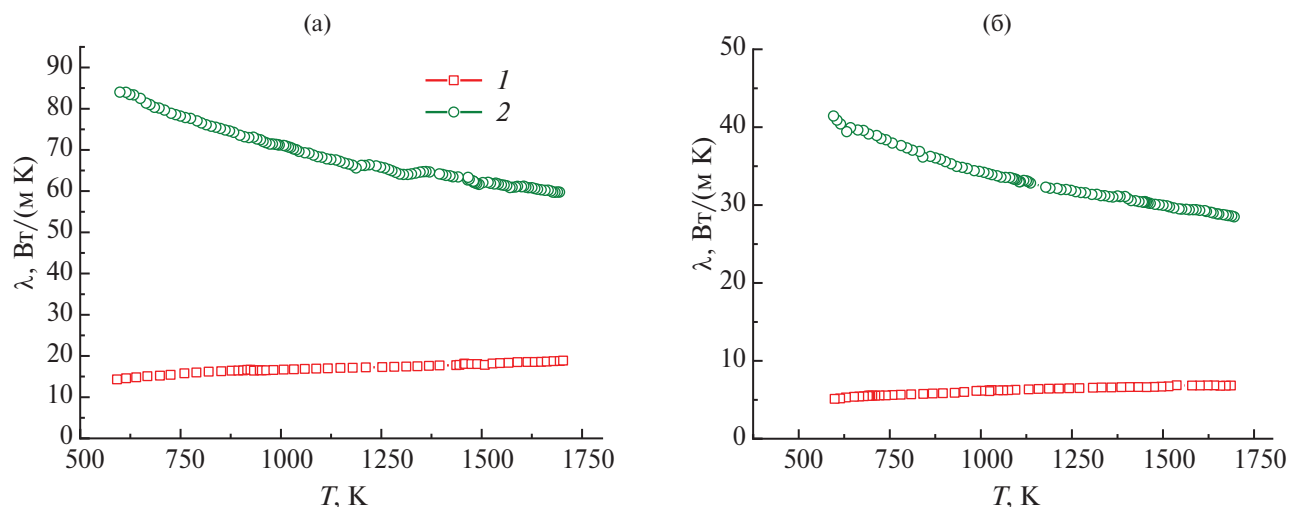


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности вдоль X – Y (а) и вдоль Z (б) образцов УУКМ: 1 – № 1, 2 – № 2.

где v – скорость фононов, ρ – плотность, $C_p \approx C_v$ – удельная теплоемкость решетки, l_ϕ – длина свободного пробега фононов.

Как известно, скорость фононов связана с плотностью и упругими механическими характеристиками твердого тела и приблизительно равна скорости звука в нем. Поскольку эти характеристики композиционных материалов в исследуемом интервале температур изменяются незначительно, то параметр v в (3) можно считать постоянным. При температурах выше дебаевских $T > 500\text{K}$ удельная теплоемкость УУКМ также медленно приближается к своему предельному значению. Поэтому любая зависимость коэффициента теплопроводности от температуры связана преимущественно с изменением длины свободного пробега фононов, которая в общем случае определяется выражением [17]

$$l_\phi = \left(\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где l_1 – средний пробег фононов, определяемый фонон-фононным взаимодействием; l_2 – средний пробег фононов, обусловленный рассеянием на границах кристаллитов, неоднородностях структуры и дефектах кристаллического строения. Первое слагаемое в (4) пропорционально температуре, второе – не зависит от нее. Следует также учесть, что каналами теплопроводности в направлении плоскости армирования (плоскость X – Y) являются как углеродные волокна на основе ПАН-нитей, так и углеродная матрица. Доминирующим каналом в направлении оси Z является только углеродная матрица. Поэтому общая длина свободного пробега в этих направлениях как для ИПГ, так и для ИПП, должна сильно отличаться.

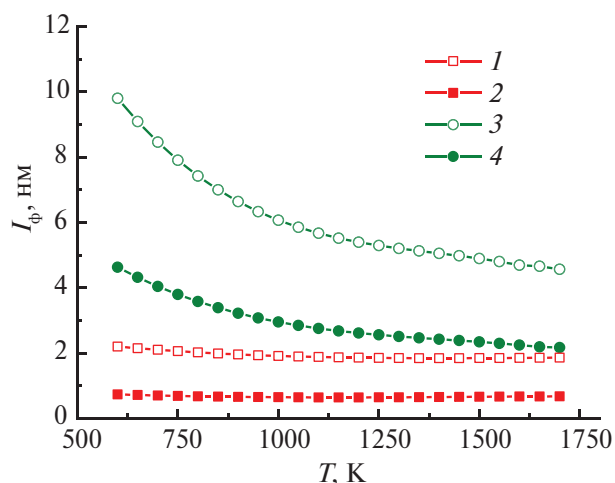


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента средней длины свободного пробега фононов в образцах № 1 (1 – вдоль X – Y , 2 – вдоль Z) и № 2 (3 – вдоль X – Y , 4 – Z).

Оценим длину свободного пробега фононов, исходя из экспериментальных данных по измерению температуропроводности, с помощью соотношения

$$l_\phi = 3a/v.$$

Эту формулу можно легко получить, если в уравнение (3) подставить соотношение (2). Результаты расчета показаны на рис. 5. Данные по скорости звука v в образцах взяты из работы [26] для подобных углерод-углеродных композитов с учетом плотности образцов. В случае газозатопленного уплотнения (образец № 1) длина свободного пробега фононов $l_\phi(T)$ не зависит от температуры и не превышает 2.5 нм в направлении нитей и 1 нм перпендикулярно им. Отсюда можно предположить, что структура уплотнения соот-

ветствует аморфному состоянию матрицы, в которой процессы фонон-дефектного и фонон-граничного взаимодействий существенно преобладают над фонон-фононным. Поэтому теплопроводность $\lambda(T)$ УУКМ марки ИПГ изменяется так же, как теплоемкость: слабо растет с увеличением температуры.

Вид зависимости $I_{\phi}(T)$ более плотного образца №2 с пековым уплотнением демонстрирует преобладание в длине свободного пробега фонон-фононного взаимодействия. В результате U -процессов длина свободного пробега по мере повышения температуры быстро уменьшается от 10 до 5 нм по направлению волокон и от 5 до 2 нм перпендикулярно им по закону $\sim 1/T^{0.7}$. Такое поведение $I_{\phi}(T)$ обусловлено возникновением в образце более совершенной кристаллической структуры наряду с увеличением размера микрокристаллитов вследствие ВТО при 2000°C по сравнению со структурой образца №1 [27]. Известно, что продолжительность и температура ВТО оказывают непосредственное влияние на теплофизические свойства УУКМ [28], с ростом которых приобретает более упорядоченная структура углеродного материала [29, 30]. Таким образом, уменьшение $\lambda(T)$ с ростом температуры образца №2 демонстрирует поведение, характерное для графитовых материалов [23, 31], но меньшее по величине.

Наблюдаемое поведение коэффициента температуропроводности (средней длины свободного пробега фононов) в УУКМ типа ИПГ и ИПП дает основания полагать, что в большей степени вклад в процессы теплопереноса вносит структура углеродной матрицы, в которой расположение структурных элементов кристаллической решетки, по-видимому, совпадает с направлением плоскости армирования $X-Y$, что подтверждают кратные по величинам, но одинаковые по форме кривые зависимости $\lambda(T)$ в каждом из образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена температуропроводность в диапазоне температур от 600 до 1700 К вдоль различных осей анизотропии образцов УУКМ марок ИПГ и ИПП с различным типом уплотнения углеродных каркасов, изготовленных из углеродной биаксиальной ткани марки АСМ С400В из высокопрочного карбонизованного волокна. На основе этих экспериментальных данных рассчитаны температурные зависимости коэффициента теплопроводности УУКМ марок ИПГ и ИПП. Установлено влияние технологии уплотнения углеродного каркаса на характер поведения и величину коэффициента теплопроводности в УУКМ марок ИПГ и ИПП.

Полученные данные могут быть использованы при тепловых расчетах и изготовлении узлов и деталей, работающих при высоких температурах. На основании полученных результатов и с учетом анизотропности материалов возможно производить подбор материала и ориентацию его заготовок в зависимости от теплового потока среды, в которой функционируют детали, выполненные из данных УУКМ.

Авторы выражают благодарность докт. физ.-мат. наук А.Д. Ивлиеву за обсуждение результатов.

Работа выполнена в рамках договора НТС №03-01 от 01.12.2023г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang B., Wang Y., Hu L., Lin L., Ma Ch., Zhang Ch., Lu Y., Sun K., Wu X. Preparation and Properties of Lightweight Carbon/Carbon Fiber Composite Thermal Field Insulation Materials for High-temperature Furnace // J. Eng. Fibers Fabrics. 2019. V. 14. P. 1.
2. Бушуев В.М., Удинцев П.Г., Чунаев В.Ю., Еришова А.Н. Перспективы применения углеродных композиционных материалов в химическом аппаратостроении // Химическая промышленность. 2003. Т. 80. № 3. С. 38.
3. Дегтярь В.Г., Калашников С.Т., Кречка Г.А., Савельев В.Н. Углерод-углеродные композиционные материалы для изделий ракетно-космической техники // Констр. функц. мат.-лы. 2013. № 2. С. 12.
4. Бушуев В.М., Мусин Р.К., Синани И.Л. Закономерности пироплотнения тканопрошивных углеродных каркасов в термоградиентном режиме для изготовления герметичных конструкций // Науч.-техн. вестник Поволжья. 2012. № 1. С. 125.
5. Шурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь, 2009. 342 с.
6. Магнитская М.В., Магнитский И.В., Тащиллов С.В., Цветков Д.А. Влияние высокотемпературной обработки на механические характеристики углерод-углеродных композиционных материалов на основе пироуглеродной матрицы // Вестник ПНИПУ. Механика. 2022. № 4. С.5.
7. Виргульев Ю.С. Графиты для реакторостроения. М.: ФГУП «НИИГрафит», 2011. 89 с.
8. Savage G. Carbon—Carbon Composites. London: Chapman & Hall, 1992.
9. Luo R., Liu T., Li J., Zhang H., Chen Zh., Tian G. Thermophysical Properties of Carbon/Carbon Composites and Physical Mechanism of Thermal Expansion and Thermal Conductivity // Carbon. 2004. V. 42. № 14. P. 2887.
10. Kim W.-J., Park J.Y., Kim Y. Mechanical and Thermal Properties of a Nuclear Grade C/C Composite for an Application of In-Core Structural Materials of VHTR // Trans. Korean Nuclear Society Spring Meeting Gyeongju, Korea, May 29–30, 2008. P. 317.

11. *Ивлиев А.Д.* Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771.
12. *Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Векшин И.М.* Высокотемпературная теплопроводность твердых растворов системы Y–Ho // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 219.
13. *Коршунов И.Г., Мезенцев А.Н., Ивлиев А.Д., Горбатов В.И.* Измерения теплопроводности двухслойных металлических систем методом плоских температурных волн при высоких температурах. Система титан–вольфрам // ТВТ. 1989. Т. 27. № 1. С. 63.
14. *Ивлиев А.Д., Поздеев А.Н., Мориллов В.В.* Применение метода плоских температурных волн при исследовании гетерогенных двухслойных материалов // ИФЖ. 1989. Т. 57. № 5. С. 866.
15. *Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Мешков В.В., Гой С.А.* Методика ГСССД МЭ 207–2013. Методика экспериментального исследования теплопроводности конденсированных материалов с использованием температурных волн. ГСССД. Аттестат № 207. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 20.03.2013. № 902а–2013 кк.
16. *Taylor R.E., Groot H.* Thermophysical Properties of POCO Graphite // High Temp. – High Press. 1980. V. 12(2). P. 147.
17. *Жмуриков Е.И., Савченко И.В., Станкус С.В., Tecchio L.* Измерение теплофизических свойств графитовых композитов для конверторов нейтронной мишени // Вестник НГУ. Сер. Физика. 2011. Т. 6. №2. С. 77.
18. *Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К. и др.* Тепловые и электрические свойства пиролитического графита // Неорг. материалы. 1972. Т. 8. № 8. С. 1409.
19. *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
20. *Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Ransone P.O., Tsou H.-T.* Thermal Conductivity Database of Various Structural Carbon–Carbon Composite Materials // NASA. 1997. Tech. Memorandum № 4787. 96 p.
21. *Волков Д.П., Заричняк Ю.П.* Теплофизические свойства углерод-углеродных композиционных материалов // ТВТ. 1995. Т. 33. № 6. С. 941.
22. *Macías J.D., Bante-Guerra J., Cervantes-Alvarez F., Rodríguez-Gattorno G., Arés-Muzio O. et al.* Thermal Characterization of Carbon Fiber-Reinforced Carbon Composites (C/C) // Appl. Composite Mater. 2019. V. 26 (1). P.321.
23. *Костановский А.В., Костановская М.Е., Зеодинов М.Г.* О фоновом механизме теплопроводности графита при высоких температурах // ТВТ. 2013. Т. 51. №3. С. 477.
24. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
25. *Колесников С.А., Бамборин М.Ю., Воронцов В.А. и др.* Формирование уровня коэффициента теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала // Новые огнеупоры. 2017. № 2. С. 30.
26. *Колесников С.А., Ким Л.В., Воронцов В.А., Проценко А.К., Чеблакова Е.Г.* Исследование формирования теплофизических характеристик объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. 2017. № 8. С. 45.
27. *Wang T., Zhang Sh., Ren B., Li K., Li W., Li H.* Optimizing Mechanical and Thermal Expansion Properties of Carbon/Carbon Composites by Controlling Textures // Current Appl. Phys. 2020. V. 20. № 10. P. 1171.
28. *Бамборин М.Ю., Ярцев Д.В., Колесников С.А.* Влияние высокотемпературной обработки на рентгеноструктурные характеристики и теплопроводность углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. 2013. № 8. С. 56.
29. *Мармер Э.Н.* Углеродистые материалы. М.: Металлургия, 1973. 136 с.
30. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
31. *Вершинин А.В., Горбатов В.И., Куриченко А.А., Койтов С.А.* Теплофизические свойства мелкозернистого графита МПГ-7 с химической и структурной гетерогенностью // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 676.

УДК 532.593

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГЕЛИЯ, НЕОНА, ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ

© 2024 г. А. Б. Медведев

РФЯЦ-ВНИИ экспериментальной физики, г. Саров, Россия

E-mail: postmaster@ifv.vniief.ru

Поступила в редакцию 14.05.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

На основе разработанной ранее модифицированной модели Ван-дер-Ваальса для индивидуальных веществ построены обновленные термические уравнения состояния гелия, неона, водорода и дейтерия до давлений ~ 200 МПа и температур ~ 1000 К, согласующиеся с экспериментальными данными по изотермическому сжатию с точностью $\sim 1\%$ по плотности (за исключением области вблизи критической точки). Их достоинством является сравнительно небольшое (пять) число свободных параметров. С применением этих уравнений на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса для смесей выполнено описание фазовых диаграмм бинарных смесей гелия, неона, водорода и дейтерия друг с другом и некоторыми другими веществами (аргон, метан, двуокись водорода и др.). При использовании одного дополнительного параметра достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментом по фазовому равновесию жидкость–газ для большинства названных смесей до давлений ~ 200 МПа. Разработанный подход может быть использован для описания фазовых диаграмм, отличных от рассмотренных бинарных смесей.

DOI: 10.31857/S0040364424050069

ВВЕДЕНИЕ

Представляют значительный интерес экспериментальное изучение и теоретическое моделирование термодинамических свойств и фазовых диаграмм (испарение и другие фазовые переходы) жидких и газообразных бинарных и многокомпонентных смесей. Фазовые переходы в этом случае являются неконгруэнтными (концентрация компонентов сосуществующих фаз различна). Расчетному моделированию таких систем уделяется большое внимание [1–10] и др. Его основу составляет модельное уравнение состояния (УРС) смеси, которое опирается на УРС компонентов. В большинстве случаев эти УРС представляются полуэмпирическими (содержат свободные, подгоночные под эксперимент параметры). Их достоинствами являются адекватность имеющимся экспериментальным данным, простота и малопараметричность.

Настоящая работа посвящена моделированию экспериментальных диаграмм равновесия жидкость–газ (жидкость–пар, РЖП) в бинарных смесях, в состав которых входят He, Ne, H_2 , D_2 . Рассматриваются смеси этих легких веществ

между собой и с некоторыми другими тяжелыми веществами: Ar, CH_4 , CO_2 и др. Для этих смесей имеются экспериментальные данные РЖП в виде зависимостей P – T – x (P – давление, T – температура, x – концентрация в фазе одного из компонентов смеси). При рассматриваемых далее (P , T)-условиях в некоторых из них, кроме РЖП, имеется также равновесие жидкость–жидкость (РЖЖ).

Наиболее адекватное описание экспериментальных P – T – x -зависимостей для смесей He с рядом тяжелых веществ (Ar, CH_4 и др.) было достигнуто в [11], для смесей He, Ne, H_2 , D_2 друг с другом – в [12, 13]. В [11] при моделировании применялось УРС Пенга–Робинсона (ПР) [14], в [12] использовались модификации УРС ПР и УРС Соава–Редлиха–Квонга (СРК) [15]. Уравнения ПР и СРК относятся к виду так называемых кубических УРС, основой которых является уравнение Ван-дер-Ваальса (ВдВ) [16]. Из-за своей относительной простоты и малого количества (единицы) свободных параметров кубические уравнения широко применяются при модельном описании термодинамических свойств и фазовых диаграмм атомарных и молекулярных

веществ и их смесей [16]. Аналогично исходному УРС ВдВ полное давление P в этих УРС является суммой давления отталкивания $P^{\text{rep}} (\geq 0)$, связанного с кинетическим движением частиц, и давления притяжения $P^{\text{att}} (\leq 0)$, обусловленного действием сил межчастичного притяжения. В первом слагаемом, линейно зависящем от T , присутствует присоединенный объем $b = \text{const}$, который отражает размер (неточечность) частиц. При моделировании с помощью кубических УРС определенной бинарной смеси, кроме УРС компонентов, привлекается, как правило (за некоторыми исключениями), один дополнительный параметр притяжения k_{12} , входящий в выражение P^{att} смеси.

Описание смесей в [11, 12] проводилось с учетом следующего обстоятельства. При относительно низких температурах, в частности в области испарения, свойства He , Ne , H_2 , D_2 с помощью стандартных кубических УРС ПР и СРК в их исходном, немодифицированном варианте [14, 15], описываются хуже, чем свойства других веществ [12]. Это приводит, в частности, к неточному описанию на основе таких УРС экспериментальных P – T – x -зависимостей смесей, содержащих H_2 [15], некорректному их воспроизведению для смеси $\text{He} + \text{Ne}$ [17] и др. Данная особенность объясняется влиянием квантовых эффектов на свойства этих легких веществ при низких температурах (в частности, на положение их линий испарения) [11–13]. Поэтому для лучшего описания диаграмм смесей, содержащих He , Ne , H_2 , D_2 , в [11, 12] в стандартную процедуру определения параметров УРС ПР и СРК, применяемую для тяжелых жидкостей и газов (например, для Ar , CH_4 , CO_2), была внесена коррекция.

В [11] хорошее описание экспериментальных P – T – x -зависимостей с помощью УРС ПР получено путем использования в УРС ПР для He свободных параметров, подобранных исходя из значений $T_c = 11.73 \text{ K}$, $P_c = 0.568 \text{ МПа}$ в критической точке перехода жидкость–газ. Они значительно больше реальных 5.195 K , 0.2275 МПа . При моделировании смесей, кроме УРС компонентов, в [11] использовался коэффициент k_{12} . Описание диаграмм в этой работе ограничено $P \approx 20 \text{ МПа}$.

В [12] согласие с экспериментальными данными P – T – x достигнуто благодаря применению построенных в той же работе УРС He , Ne , H_2 , D_2 в формах ПР и СРК, которые описывают их свойства при низких T . Последнее реализовано посредством введения в выражение для давления P^{rep} спадающей зависимости b от T (так в [12] отражено уменьшение роли квантового отталкивания частиц с увеличением T) и внесением изменения в стандартное выражение для P^{att} .

Обе коррекции содержат эмпирические параметры. При описании смесей в [12] использовался коэффициент k_{12} , для смеси $\text{He} + \text{H}_2$ – также дополнительный параметр присоединенного объема l_{12} . Применяемые в данной работе УРС индивидуальных и смесевых веществ ограничены $P \approx 20 \text{ МПа}$.

Кубические УРС ВдВ, ПР и др. имеют следующий недостаток. Вдоль произвольной изотермы, в частности с низким значением T , при увеличении P объем V реальной жидкости уменьшается ($V \rightarrow 0$ при $P \rightarrow \infty$). Кубические УРС при $b = \text{const}$ не отражают этого, поскольку, согласно этим уравнениям, жидкость при любой температуре может быть сжата только до объема $V = b$ (или до плотности $\rho = 1/b$). Их низкотемпературные ($T \rightarrow 0$) изотермы в P – V -координатах практически вертикальны вблизи значения $V = b$. В результате широкая область состояний с объемом $V < b$ (область «сжатия» $\rho > 1/b$) этими УРС не описывается. Введение зависимости $b(T)$ [12] не устраняет этого недостатка. При этом он может проявляться уже при сравнительно малых P . В частности, использованные в [11, 12] УРС ПР для He и H_2 в диапазоне $P = 50$ – 100 МПа при $T < 100 \text{ K}$ являются излишне «жесткими», воспроизводя экспериментальные данные по изотермическому сжатию этих веществ со значительной ($\sim 10\%$) погрешностью по плотности (рис. 1а, 1в). При более высоких P различие еще больше. То же несоответствие переносится на смеси.

Введение в кубические УРС зависимости $b(T)$ приводит к нефизическому (отрицательность) поведению изохорической C_V и изобарической C_P теплоемкости при высоких давлениях [18, 19]. В УРС ПР [12] для He и H_2 на изотермах $T = 20$ – 50 K это проявляется при давлениях в несколько десятков МПа (см. рис. 7 в [12]).

Преодоление недостатков кубических УРС при сохранении их достоинств требует привлечения других модификаций модели ВдВ.

В [13] моделирование бинарных смесей He , Ne , H_2 , D_2 друг с другом выполнялось методом Монте-Карло с применением потенциала межчастичного взаимодействия в форме Ми с квантовой коррекцией Фейнмана–Гиббса первого (вариант Ми–ФГ1) и второго (вариант Ми–ФГ2) порядков. При этом использовались подгоночные параметры k_{12} и l_{12} , ответственные за притяжение и отталкивание между частицами 1 и 2 (в [13] для всех рассматриваемых, кроме двух, смесей $l_{12} = 0$). Используемые при расчетах свободные параметры потенциала компонентов были подобраны в [20] по термодинамическим экспериментальным данным для He , Ne , H_2 , D_2 (в [20] сравнение с экспериментом выпол-

нено до $P \approx 15$ МПа; более высокие P не рассмотрены). Наряду с расчетом диаграмм в P – T – x -координатах, в [13] приводятся также результаты расчетов плотности ρ сосуществующих фаз вдоль линий равновесия (P – T – ρ -диаграмма). Качество описания экспериментальных P – T – x -диаграмм смесей He, Ne, H_2 , D_2 между собой в подходе [13] близко к достигнутому в [12] с помощью УРС ПР с зависимостью $b(T)$. Расчеты в [13] значительно сложнее, чем в [12].

В [21] предложена сравнительно простая модификация модели ВдВ (далее – модель мВдВ), расширяющая ее применимость в область $\rho > 1/b$. В ней $C_V > 0$. В рассматриваемом далее варианте УРС мВдВ для индивидуального вещества содержит пять свободных параметров (в УРС ПР с зависимостью $b(T)$ [12] их семь). Модель мВдВ допускает обобщение для смесей [22–24]. Основной целью настоящей работы является применение модели мВдВ для описания сжимаемости He, Ne, H_2 , D_2 и фазовых диаграмм бинарных смесей на их основе. Ранее эта модель использовалась для расчета P – T – x -зависимостей бинарных смесей H_2 с Ar, N_2 , CH_4 и O_2 [25]. Подход мВдВ так же, как и основанный на кубических УРС, проще метода [13].

МОДЕЛЬНОЕ УРС мВдВ

Термическое УРС ВдВ для 1 моля индивидуального (простого) вещества имеет вид

$$P = \frac{N_A k T}{V - V_C} - a \left(\frac{N_A}{V} \right)^2, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана ($N_A k = R = 8.3145 \times 10^{-3}$ кДж/моль – универсальная газовая постоянная), V – мольный объем, $V_C = b = \text{const}$ – мольный присоединенный объем («собственный» объем частиц, ковалент), $a = \text{const}$ – параметр притяжения.

Уравнение (1) можно записать в форме следующих двух уравнений:

$$P^{\text{геп}} = P^{\text{геп}} + P^{\text{атт}}(V), \quad (2)$$

$$P^{\text{геп}} = \frac{N_A k T}{V - V_C}. \quad (3)$$

В общем случае в (2) функция $P^{\text{атт}}(V)$ может отличаться от зависимости

$$P^{\text{атт}} = -a \left(\frac{N_A}{V} \right)^2, \quad (4)$$

присутствующей в исходном УРС ВдВ (1).

В модели мВдВ считается, что в (3) $V_C = V_C(P^{\text{геп}})$. Эта функция эмпирическая (задается). По предположению она монотонно убывает с увеличением давления $P^{\text{геп}}$, которое изменяется в диапазоне от 0 до $+\infty$ (малые значения $P^{\text{геп}}$

отвечают разреженному газу, большие – плотной жидкости). Уравнения (2), (3) можно представить в виде

$$P = P^{\text{геп}} + P^{\text{атт}}(V, T), \quad (5)$$

$$V = V_C(P^{\text{геп}}) + \frac{N_A k T}{P^{\text{геп}}}, \quad (6)$$

где в давление $P^{\text{атт}}$ введена дополнительная зависимость от T . Далее полагается, что

$$P^{\text{атт}} = -a(T) \left(\frac{N_A}{V} \right)^2, \quad (7)$$

$a(T) > 0$ – ограниченная функция.

Относительно использования в (1) (и (2), (3)) зависимости $V_C(P^{\text{геп}})$ можно отметить следующее. Отталкивание частиц в жидкости и газе часто описывается на основе модели твердых сфер диаметра d . В этом случае в УРС ВдВ (1) присоединенный объем в расчете на одну частицу равен учетверенному объему шарика – $\frac{V_C}{N_A} = \frac{2\pi d^3}{3}$ [26].

В [26] вычислено давление, испытываемое определенным шариком при столкновениях с другими для разреженного (парные столкновения) газа ВдВ. Оно равно величине $P^{\text{геп}}$, определяемой (3). Это является указанием к введению зависимости d от $P^{\text{геп}}$ и, соответственно, применение в (1) (и (2), (3)) зависимости $V_C(P^{\text{геп}})$. Последнее реализовано в УРС мВдВ (5), (6).

Наиболее удобными переменными УРС (5), (6) являются $P^{\text{геп}}$, T . При заданных эмпирических функциях $P^{\text{атт}}(V, T)$ и $V_C(P^{\text{геп}})$ сначала по ним из (6) находится V , после чего из (5) – P . В результате определяется термическая P – V – T -связь.

В общем случае в формулах (5), (6) возможен [22–24] учет зависимости V_C не только от $P^{\text{геп}}$, но также от T . Далее она не рассматривается.

Согласно (6), $V = V_C(P^{\text{геп}})$ при $T = 0$. Отсюда следует, что при $T = 0$ выполняется равенство $P^{\text{геп}} = P^{\text{геп}}(V_C) = P^{\text{геп}}(V)$, где $P^{\text{геп}}(V_C)$ – функция, обратная исходной функции $V_C(P^{\text{геп}})$. Его использование в (5) дает уравнение для «холодного» ($T = 0$) давления P_{cold}

$$P_{\text{cold}}(V) = P^{\text{геп}}(V) + P^{\text{атт}}(V, T = 0). \quad (8)$$

Форма этой зависимости (и других низкотемпературных изотерм УРС (5), (6)) определяется видом эмпирических функций $P^{\text{атт}}(V, T)$ и $V_C(P^{\text{геп}})$ (или обратной для $V_C(P^{\text{геп}})$ зависимости $P^{\text{геп}}(V_C)$) в (5), (6). При соответствующем выборе этих функций с помощью УРС (5), (6) возможно описание сжатия (P – V -изотерм) жидкости при низких T . В этом состоит основное отличие этого УРС от УРС ВдВ (1) и других кубических УРС, у которых низкотемпературные изотермы являются вертикальными линиями вблизи $V = b$.

Таким образом, модель мВдВ (5), (6) применима в области сжатия жидкости $\rho > 1/b$. Конкретный вид используемого здесь выражения для P_{cold} (8) приводится далее.

В случае $V_C(P^{\text{rep}}) = \text{const} = b$ и P^{att} в форме (4) УРС (5), (6) принимает вид УРС (1).

В пределе $V \rightarrow \infty$ модель ВдВ (1) переходит в УРС идеального газа (ИГ) $P = \frac{N_A kT}{V}$. То же реализуется в модели мВдВ (5), (6). Это можно получить, зафиксировав в (6) P^{rep} (и зафиксировав $V_C(P^{\text{rep}})$) и устремив $T \rightarrow \infty$. В этом пределе уравнение (6) имеет вид

$$V = \frac{N_A kT}{P^{\text{rep}}} \rightarrow \infty.$$

При этом в (5) $P^{\text{att}} \rightarrow 0$ (так как в формуле для P^{att} (7) величина $a(T)$ ограничена) и уравнение (5) принимает вид $P = P^{\text{rep}}$. С учетом этого полученное из (6) предельное уравнение $V = N_A kT / P^{\text{rep}}$ есть уравнение ИГ $V = N_A kT / P$. Этот переход можно также получить, положив в (5), (6) $T = \text{const}$, $P^{\text{rep}} \rightarrow 0$.

Подобно модели ВдВ (1), модель мВдВ (5), (6) отражает испарение жидкости благодаря немонокотному поведению подкритических изотерм. Приводимые далее расчетные линии испарения для рассматриваемых индивидуальных веществ определялись с помощью правила площадей Максвелла. Значения критической температуры T_C , давления P_C и плотности ρ_C находились из условий $(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$.

Обобщение термического УРС (5), (6) на случай бинарной смеси имеет вид [25]

$$P = P^{\text{rep}} + P^{\text{att}}(V, T, N_1, N_2), \quad (9)$$

$$V = V_C(P^{\text{rep}}, N_1, N_2) + (N_1 + N_2)kT / P^{\text{rep}}, \quad (10)$$

где N_1 и N_2 – количество частиц компонентов 1 и 2 в одном моле вещества ($N_1 + N_2 = N_A = \text{const}$).

Далее, подобно [24, 25], притяжение в (9) определялось следующим выражением ВдВ-типа:

$$P^{\text{att}} = -a_{12}(T, N_1, N_2)(N_A / V)^2, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} a_{12}(T, N_1, N_2) = \\ = \left[x^2 a_1^{1/2} a_1^{1/2} + 2(1 - k_{12})x(1 - x)a_1^{1/2} a_2^{1/2} + \right. \\ \left. + (1 - x)^2 a_2^{1/2} a_2^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где $x = N_1 / N_A$ – концентрация (мольная доля) первого компонента. В (12) $a_1 = a_1(T) = a_{12}(T, x = 1)$, $a_2 = a_2(T) = a_{12}(T, x = 0)$. Функции $a_1(T)$, $a_2(T)$ определяют притяжение P^{att} (7) индивидуально-го компонента 1 или 2 (второй компонент в смеси при этом отсутствует). Для них используется выражение

$$a(T) = A \left(\frac{M}{N_A \rho_0} \right)^2 \eta(T), \quad (13)$$

$$\eta(T) = (\gamma \exp(-\lambda T) + 1) / (\gamma + 1), \quad (14)$$

где $A > 0$, $\rho_0 > 0$, $\gamma, \lambda \geq 0$ – эмпирические константы; M – молекулярная масса компонента. В формуле (12) $k_{12} = \text{const}$ – эмпирический параметр бинарного взаимодействия.

Входящий в (10) присоединенный объем смеси, как и в [24, 25], считается аддитивным по отношению к присоединенным объемам компонентов 1 и 2 и определяется выражением

$$\begin{aligned} V_C(P^{\text{rep}}, N_1, N_2) = \\ = xV_{C,1}(P^{\text{rep}}) + (1 - x)V_{C,2}(P^{\text{rep}}), \end{aligned} \quad (15)$$

где $V_{C,i}$ – мольный присоединенный объем i -го компонента.

В случае $V_{C,i} = \text{const}$ уравнения (9), (10), (15) после исключения из них P^{rep} принимают вид УРС ВдВ для бинарной смеси

$$\begin{aligned} P = RT / [V - xV_{C,1} - (1 - x)V_{C,2}] - \\ - a_{12}(T, x)(N_A / V)^2. \end{aligned}$$

Наиболее удобными переменными УРС (9), (10), (15) при заданном значении состава смеси x (или N_1, N_2) являются P^{rep} и T . При проведении расчетов сначала по ним по (10) находится V , после чего из (9) – P . Таким образом, определяются две зависимости $V(P^{\text{rep}}, T, x)$ и $P(P^{\text{rep}}, T, x)$, которые после исключения из них P^{rep} можно преобразовать к обычному виду, например зависимости $P(V, T, x)$.

В настоящей работе, аналогично [22–25], присоединенные объемы компонентов 1 и 2 в (15) задавались простым выражением

$$V_C = M \left[1 - \ln \left(\frac{P^{\text{rep}}}{A} \right) / \beta \right] / \rho_0, \quad (16)$$

где $\beta > 0$ – эмпирическая константа.

Согласно (16), при $P^{\text{rep}} \rightarrow \infty$ предельное значение $V_C < 0$, что не физично. Для устранения этого функцию (16) при больших значениях P^{rep} (и больших P) следует заменить на другую, имеющую предел $V_C \rightarrow 0$ (например, на функцию $V_C \sim 1 / (P^{\text{rep}})^n$ с константой $n > 0$). Подобная процедура, реализованная в [22–24], здесь не использовалась, так как очень большие P в данной работе не рассматриваются. В пределе $P^{\text{rep}} \rightarrow 0$ (соответствует разреженному газу) по (16) $V_C \rightarrow \infty$. Чтобы значение V_C оставалось конечным, следует использовать для представления $V_C(P^{\text{rep}})$ выражения, отличные от (16). Например, можно сделать в (16) замену $P^{\text{rep}} / A \rightarrow (P^{\text{rep}} + y) / (A + y)$, где $y = \text{const} > 0$. Эти способы, несколько усложняющие расчеты, здесь и в [22–25] не привлекались.

Применение (7), (13), (14), (16) в формуле (8) приводит к следующему выражению для холодного давления отдельного (например, He) компонента:

$$P_{\text{cold}} = A \left\{ \exp[\beta(1 - \bar{V}\rho_0)] - (1 / (\bar{V}\rho_0))^2 \right\}, \quad (17)$$

где $\bar{V} = V/M$ — объем 1 г вещества. Если в (17) значение $\bar{V} = \bar{V}_0 = 1/\rho_0$, то $P_{\text{cold}} = 0$, т.е. величина ρ_0 в (13), (16) является плотностью жидкости при $P = 0$, $T = 0$. Величина $B_0 = -\bar{V}^2 \frac{dP_{\text{cold}}}{d\bar{V}}$ при $\bar{V} = \bar{V}_0$ есть модуль упругого сжатия жидкости в состоянии $P = 0$, $T = 0$. Величина $E_0 = -\int_{\bar{V}_0}^{\infty} P_{\text{cold}}(\bar{V}) d\bar{V}$ равна энергии связи жидкости.

Модель мВдВ для индивидуальных и смесевых веществ является термодинамически полной. В [22–24] дано общее выражение для свободной энергии смеси произвольного ($i \geq 2$) состава $F(V, T, \{N_i\})$ ($\{N_i\}$ — число частиц N_i в объеме V), а также следующие из него выражения для энтропии $S = -(\partial F / \partial T)_{V, \{N_i\}}$ и химического потенциала i -го компонента $\mu_i = (\partial F / \partial N_i)_{V, T, i \neq j}$ (символ $i \neq j$ означает, что $N_j = \text{const}$ при значении j , отличном от i). С их помощью определяется потенциал Гиббса $G(P, T, \{N_i\}) = F - TS = \sum_i N_i \mu_i$.

В [25] приведено выражение для $G(P, T, x)$ бинарной смеси, отвечающее определению P^{att} с помощью соотношений (7), (11)–(14) и определению V_C с помощью соотношений (15), (16). Оно использовалось при расчетах фазовых диаграмм P – T – x и P – T – ρ в настоящей работе.

Линия РЖП бинарной смеси в P – x координатах при $T = \text{const}$, как и в [25], определялась из условий [14, 27]

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P, T, x=x_1} = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P, T, x=x_2} = \frac{G(P, T, x_2) - G(P, T, x_1)}{x_2 - x_1}, \quad (18)$$

где x_1 и x_2 — концентрации первого компонента в фазе 1 (например, жидкость) и в фазе 2 (пар) соответственно. В интервалах 0 – x_1 и x_2 – 1 смесь гомогенна. В промежутке x_2 – x_1 она распадается на две фазы с различными содержаниями первого (x_1 — в первой фазе, x_2 — во второй) и второго ($1 - x_1$ — в первой фазе, $1 - x_2$ — во второй фазе) компонентов. При определении РЖЖ использовались общие условия фазового равновесия (18).

В отличие от УРС ПР с зависимостью $b(T)$ [12] в модели мВдВ для простого вещества (5), (6) при высоких P теплоемкость $C_V > 0$. Это видно из следующего. В рассматриваемом варианте модели мВдВ (без учета в (5), (6) зависимости V_C

от T) энтропия индивидуального вещества определяется выражением [22–24]

$$S(P^{\text{rep}}, T) = \int_{\infty}^V (\partial P^{\text{att}} / \partial T)_V dV - \quad (19)$$

$$-kN_A \ln(P^{\text{rep}}) - N_A \frac{d\psi(T)}{dT},$$

$$\psi = -kT \ln(T^{5/2} \sigma(T) r), \quad (20)$$

где $r = k^{5/2} (m / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$; $m = M / N_A$ — масса частицы; $\hbar$ — постоянная Планка; $\sigma(T)$ — внутренняя статистическая сумма индивидуальной частицы, определяемая ее электронным состоянием, а для многоатомных молекул также их колебательными и вращательными характеристиками [28]. Интеграл в (19) вычисляется при $T = \text{const}$. В нем значение предела интегрирования V дается формулой (6) (P^{rep} , T заданы). В пределе $V \rightarrow \infty$ (тогда $P^{\text{att}} \rightarrow 0$, $P^{\text{rep}} = P$) выражение (19) переходит в выражение для энтропии идеального газа [28]

$$S = -kN_A \ln(P) - N_A \frac{d\psi(T)}{dT}.$$

Если зависимость P^{att} от T отсутствует (как, например, в (4) для УРС ВдВ (1)), то формулу (19) можно записать в виде

$$S = -R \ln(P^{\text{rep}}) + R \ln(T^{5/2} \sigma(T) r) + R \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma(T) r)}{d \ln T} = -R \ln(P^{\text{rep}}) + 2.5 R \ln(T) + S_1(T), \quad (21)$$

$$S_1(T) = R \ln(\sigma(T) r) + R \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma(T) r)}{d \ln T}. \quad (22)$$

Для одноатомного вещества (например, He) при отсутствии электронного возбуждения частиц в выражении (22) величина $\sigma(T) = \text{const}$, что приводит к $S_1(T) = \text{const}$ в (21). В этом случае из (21) следует

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 2.5 R - \frac{RT}{P^{\text{rep}}} \left(\frac{\partial P^{\text{rep}}}{\partial T} \right)_V. \quad (23)$$

Из (5), (6) можно получить

$$\left(\frac{\partial P^{\text{rep}}}{\partial T} \right)_V = \frac{R P^{\text{rep}}}{RT - (P^{\text{rep}})^2 V'_C},$$

где $V'_C = \frac{dV_C}{dP^{\text{rep}}}$. Подстановка этого соотношения в (23) дает

$$C_V = 2.5 R - R \frac{RT}{RT - (P^{\text{rep}})^2 V'_C}. \quad (24)$$

В случае $V'_C(P^{\text{rep}}) = \text{const} = b$ величина $V'_C = 0$. Тогда, согласно (24), $C_V = 1.5 R$, что совпадает со

значением C_V для одноатомного (без электронного возбуждения) вещества в модели ВдВ (например, [28]). В модели мВдВ (5), (6) значение $V'_C(P^{\text{геп}})$ конечно (< 0). Если в формуле (24) зафиксировать $P^{\text{геп}}$ (и значение $V'_C(P^{\text{геп}})$, отвечающее выбранной зависимости $V_C(P^{\text{геп}})$), то, согласно (24), в пределе $T \rightarrow 0$ значение $C_V = 2.5R$, а в пределе $T \rightarrow \infty$ (идеальный газ) $C_V = 1.5R$. Между ними C_V плавно уменьшается от $2.5R$ до $1.5R$. Таким образом, зависимость $V_C(P^{\text{геп}})$ в модели мВдВ для одноатомного вещества, в отличие от зависимости $b(T)$ в кубических УРС (например, УРС ПР [12]), не приводит к $C_V < 0$. То же относится к $C_p > C_V$. Если в (21) $S_1(T) \neq \text{const}$, то в (23), (24) присутствует дополнительное слагаемое $C_{V,1} = T \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_V$, которое так же, как и у идеального газа, определяется внутренними свойствами частиц (поведением функции $\sigma(T)$ в (22)). Наличие в (19) зависимости $P^{\text{атт}}$ от T сказывается на поведении C_V и C_p в модели мВдВ качественно так же, как в кубических УРС.

Следует отметить, что в [25] формула для S бинарной смеси (уравнение (28) в [15]) приведена с ошибкой. В ней присутствует лишняя добавка $R \ln(T^{5/2})$. Она, в частности, изменяет выражение для C_V (24). Это не сказывается на результатах работы [25], так как формула для S там не использовалась. Выражения для S в [22–24] – правильные.

Водород и дейтерий, присутствующие в ряде рассматриваемых в работе смесей, далее считались нормальными (n). $n\text{-H}_2$ и $n\text{-D}_2$ являются смесью орто- и пара-состояний в пропорции 3 : 1 и 2 : 1 соответственно. Отличием термических ($P\text{--}V\text{--}T$) УРС орто- и парамодификаций здесь пренебрегается. В этом случае выражение S для $n\text{-H}_2$ определяется формулой (19), в которой вместо (20) присутствует функция $\psi(T) = -kT((3/4)\ln(T^{5/2}\sigma_0(T)r) + (1/4)\ln(T^{5/2}\sigma_p(T)r))$. Для $n\text{-D}_2$ в аналогичной формуле для $\psi(T)$ коэффициенты равны 2/3 и 1/3.

Функции $\psi_i(T)$ компонентов входят в модельные [25] выражения для μ_i и $G = \sum_i N_i \mu_i$ бинарной смеси. При этом выполнение условий равновесия фаз (18) не зависит от вида этих функций (см. [25]), т.е. для определения фазовых диаграмм $P\text{--}T$ -х и $P\text{--}T\text{--}p$ нужны только термические ($P\text{--}V\text{--}T$) УРС мВдВ компонентов.

Для выполнения расчетов на основе описанного подхода требуется определенность для каждого компонента рассматриваемой смеси параметров A , ρ_0 , γ , λ , β , фигурирующих в (13), (16), и параметра k_{12} в (12).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Выбранные значения параметров УРС He, Ne, H_2 , D_2 в формулах (13), (16) даны в табл. 1. Их определение проводилось на основе описания экспериментальных характеристик этих веществ на линии равновесия жидкость–газ и данных по изотермической сжимаемости при различных температурах. Параметры в табл. 1 немного отличаются от подобранных ранее в [29]. С обновленными параметрами эксперимент описывается в среднем несколько лучше (не принципиально), чем в варианте [29]. При этом некоторые характеристики (например, значение T_C для H_2) описываются менее точно. Для остальных рассматриваемых здесь индивидуальных веществ (Ar , CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2) эти параметры приняты такими же, как в [29]. Можно отметить, что для He и H_2 , в отличие от других веществ, значение параметра $\gamma < 0$ ($|\gamma|$ для He больше, чем для H_2). По-видимому, это является эмпирическим отражением наибольшего проявления у них неклассичности поведения.

На рис. 2 показаны экспериментальные (данные NIST [30]) и расчетные согласно построенным УРС мВдВ зависимостям температуры $T(P)$, давления $P(T)$ и энтальпии испарения $H_{\text{vap}}(T) = T(S_{\text{gas}}(T) - S_{\text{liq}}(T))$ вдоль кривой испарения для He, Ne, H_2 , D_2 . Для He, H_2 , D_2 расчет в целом хорошо воспроизводит эксперимент за исключением области вблизи критической точки. Менее точно описываются данные для Ne, обладающего самой низкой температурой испарения и наибольшим влиянием на нее квантовых эффектов. Модельные значения T_C , P_C , ρ_C приведены в табл. 2. Критические параметры NIST [30] даны в табл. 3. Максимальное отклонение расчетных значений от экспериментальных ~6% для T_C , 20% для P_C и 10% для ρ_C .

На рис. 1а, 1б сопоставлены расчетные изотермы УРС мВдВ с данными NIST [30] для He и Ne.

Таблица 1. Параметры УРС мВдВ

Вещество	M	ρ_0 , г/см ³	A , МПа	γ	λ , К ⁻¹	β
He	4.003	0.207	7.539485	-0.7	0.0150	7.55973
Ne	20.18	1.546	180.764	1.8	0.015	9.08240
H_2	2.016	0.0932	55.0410	-0.2	0.0024	7.18568
D_2	4.028	0.212	81.8895	2.0	0.0030	7.07415

Таблица 2. Модельные критические параметры

Вещество	T_c , К	P_c , МПа	ρ_c , г/см ³
He	5.080	0.259	0.06585
Ne	46.20	3.30	0.463
H ₂	35.03	1.553	0.0288
D ₂	40.68	2.014	0.0644

Таблица 3. Экспериментальные критические параметры [30]

Вещество	T_c , К	P_c , МПа	ρ_c , г/см ³
He	5.195	0.2275	0.0696
Ne	44.49	2.679	0.482
H ₂	33.19	1.315	0.0301
D ₂	38.34	1.665	0.0698

На рис. 1в, 1г аналогичное сравнение выполнено с аппроксимацией экспериментальных данных с помощью эталонных многопараметрических (десятки констант) УРС H₂ [31] и D₂ [32].

Имеется хорошее согласие (~1% по ρ) рассматриваемого УРС мВдВ с результатами [30–32]. На рис. 1а дополнительно показаны изотермы He, отвечающие УРС ПР [11, 12]. Согласно первому из них при $T = 10–20$ К расчетная плотность заметно (10%) больше экспериментальной при небольших (10–20 МПа) давлениях, и меньше (10%) нее при повышенных (>50 МПа) давлениях. В интервале $T = 50–100$ К плотность по этому УРС занижена при $P > 50$ МПа. УРС ПР [12] хорошо согласуется с данными по изотермическому сжатию при всех рассматриваемых на рис. 1а температурах до $P = 15$ МПа, но занижает ρ при более высоких давлениях (при $T = 10–20$ К и $P = 100$ МПа на 10–20%). При этом изотермы 10 и 20 К этого УРС пересекаются. Значительное занижение ρ , согласно УРС ПР [12], имеется также для H₂ (при $T = 50$ К и $P = 200$ МПа на 13%, см. рис. 1в). УРС мВдВ лучше, чем УРС ПР [11, 12], описывает экспериментальные изотермы для He и H₂ при высоких P и низких T (рис. 1а, 1в). При высоких T изотермы на рис. 1а, 1в

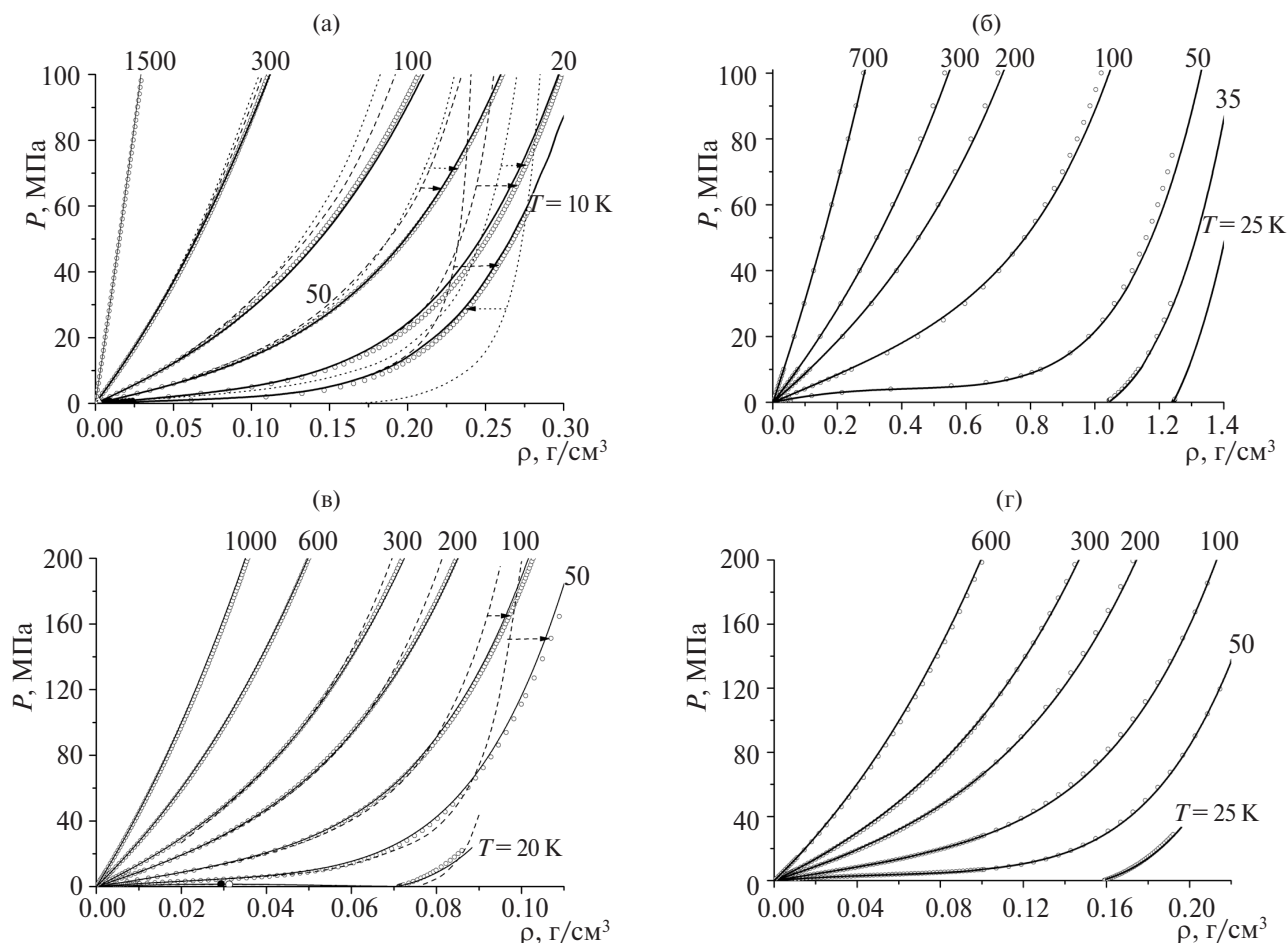


Рис. 1. Зависимости давления от плотности вдоль изотерм (указаны значения T) для He (а), Ne (б), H₂ (в), D₂ (г); светлые кружки – изотермы NIST [30] (а), (б); УРС H₂ [31] (в); УРС D₂ [32] (г); сплошные линии – изотермы УРС мВдВ; (а), (в): пунктирные линии – изотермы УРС ПР He [11], штриховые линии – [12]; горизонтальные стрелки – соответствие расчетов ПР экспериментальным изотермам.

всех рассматриваемых модельных УРС сближаются, что связано с их переходом в УРС ИГ.

Сравнение УРС мВдВ с экспериментальными данными для Ar , CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 приведено в [25, 29].

Модельные подходы [12, 13] в целом хорошо согласуются с экспериментальными РЖП-диаграммами для бинарных смесей He , Ne , H_2 , D_2 друг с другом. С учетом этого полученные здесь с применением УРС мВдВ результаты для этих смесей сопоставлены с расчетными P – T – x -зависимостями по моделям [12, 13]. Согласие с ними равносильно согласию с экспериментом. Результаты [13], полученные с применением потенциалов Ми–ФГ1 и Ми–ФГ2, обычно не сильно различаются между собой. Далее сравнение в основном проводится с вариантом Ми–ФГ2.

Подобранные значения параметра k_{12} в формуле (12) для бинарных смесей, состоящих из He , Ne , H_2 , D_2 , содержатся в табл. 4.

Таблица 4. Значения параметра k_{12}

Вещество	D_2	H_2	He
H_2	0	–	–
He	0.33	0.33	–
Ne	0.15	0.15	0

На рис. 3–8 показаны зависимости P – T – x и P – T – ρ , полученные по трем рассматриваемым моделям для смесей He , Ne , H_2 , D_2 . На рис. 8а, 8б также приведены данные расчета методом Ми–ФГ1 [13]. Вертикальные (или близкие к вертикали) линии на рис. 4а, 4б, 5а, 5б с пометками ЖЖ отвечают фазовому равновесию ЖЖ, другие расчетные данные на рис. 3–8 – РЖП. Результаты мВдВ в целом согласуются с результатами моделей [12, 13], при этом несколько лучшее соответствие имеется с [13]. Относительная близость с результатами расчета по Ми–ФГ2 [13] наблюдается также для P – T – ρ -зависимостей (рис. 3б–8б).

Несмотря на общее согласие, между P – T – x -зависимостями [12, 13] и мВдВ имеются некоторые качественные и количественные различия. В модели мВдВ смесь $\text{H}_2 + \text{Ne}$ при $T = 34.66 \text{ K}$ является двухфазной до $x = 1$ (рис. 4а). Это связано с завышенным для H_2 значением $T_C = 35.03 \text{ K}$ (табл. 2) по сравнению с экспериментальным значением $T_C = 33.19 \text{ K}$ (табл. 3). На рис. 4а пунктирной линией показан расчет при $T = 34.66 \text{ K}$ с применением УРС мВдВ для H_2 с параметрами из [29]. Этим параметрам отвечает модельное значение $T_C = 33.2 \text{ K}$, практически равное экспериментальному. В данном варианте на рассматриваемой изотерме $T = 34.66 \text{ K}$ равновесие фаз

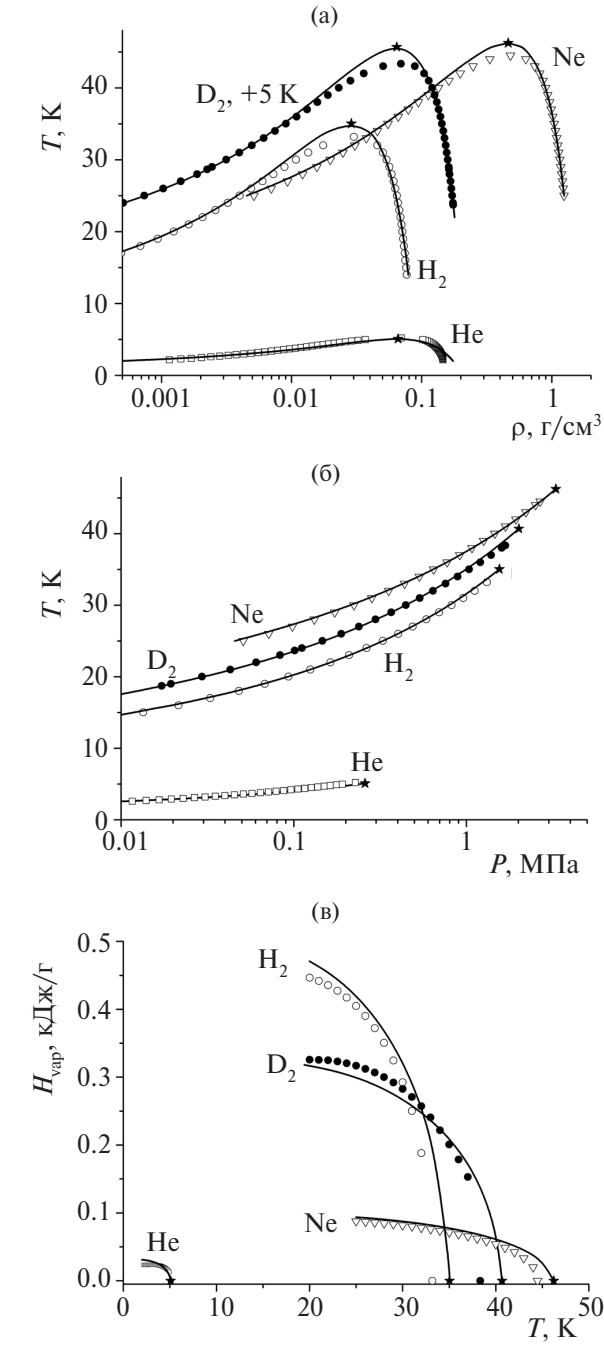


Рис. 2. Зависимости температуры от плотности (а), от давления (б) и энтальпии испарения от температуры (в) на линии равновесия жидкость–газ для He , Ne , H_2 , D_2 : значки – данные NIST [30], сплошные линии – УРС мВдВ (звездочки – критические точки); на рис. 2а данные для D_2 сдвинуты на 5 K вверх.

заканчивается при $x \approx 0.65$ (согласуется с $x \approx 0.6$ по [12]). При этом другие P – T – x -зависимости мВдВ качественно не изменяются. Примером является показанная на рис. 4а пунктиром расчетная P – x -зависимость при $T = 39.57 \text{ K}$.

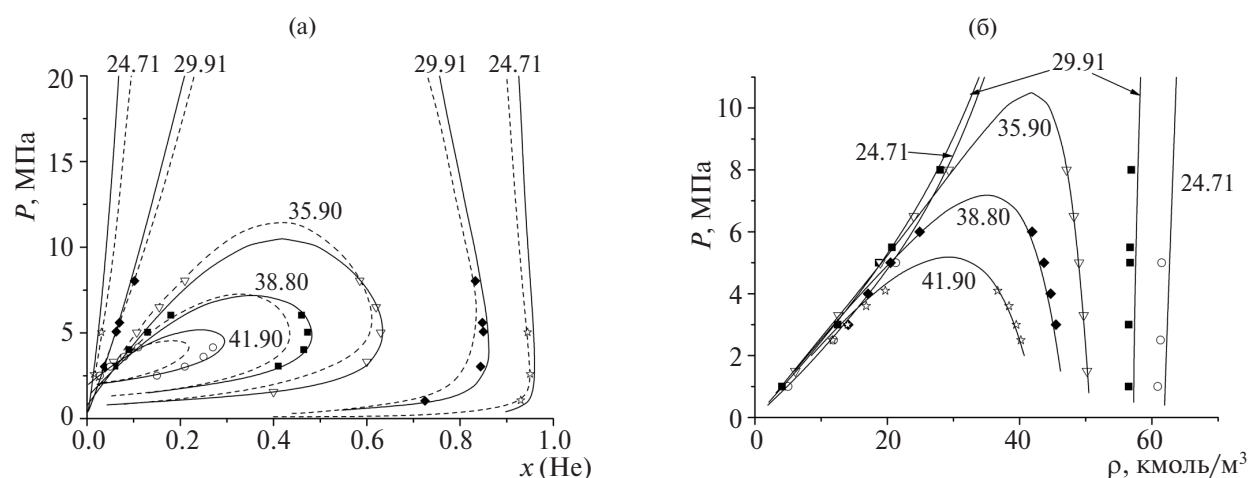


Рис. 3. Зависимости давления от концентрации He (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси He + Ne при $T = 24.71, 29.91, 35.90, 38.80, 41.90$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

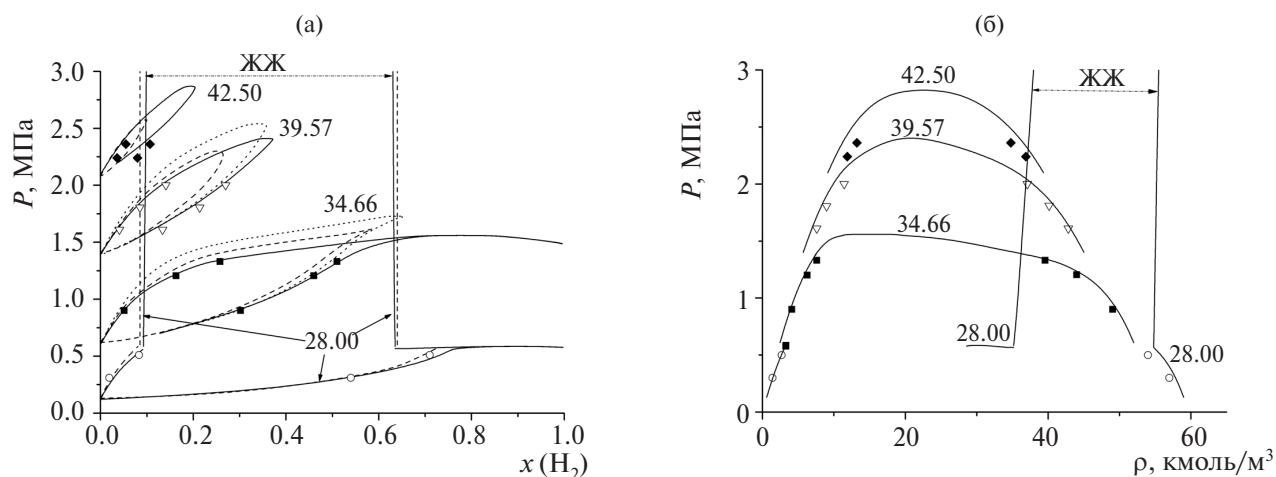


Рис. 4. Зависимости давления от концентрации H₂ (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси H₂ + Ne при $T = 28.00, 34.66, 39.57, 42.50$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ, пунктирные линии при $T = 34.66$ и 39.57 К – расчет мВдВ с параметрами УРС H₂ из [29].

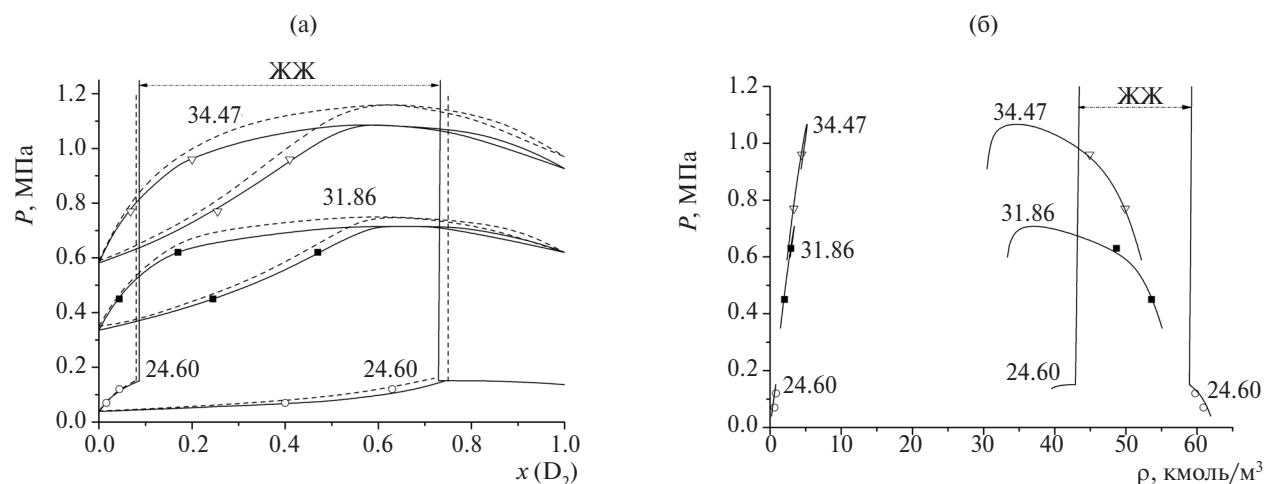


Рис. 5. Зависимости давления от концентрации D₂ (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси D₂ + Ne при $T = 24.60, 31.86, 34.47$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

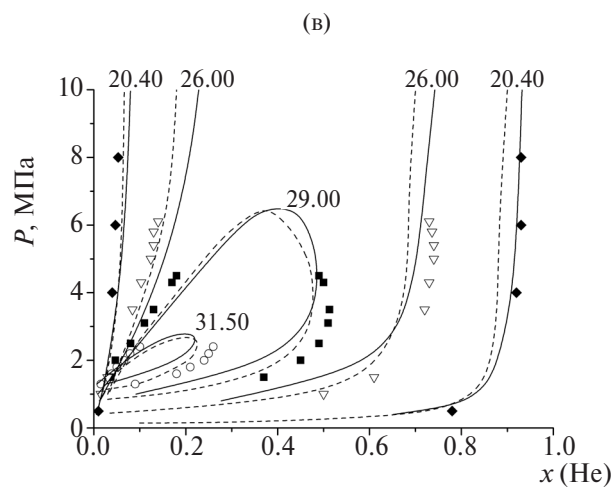
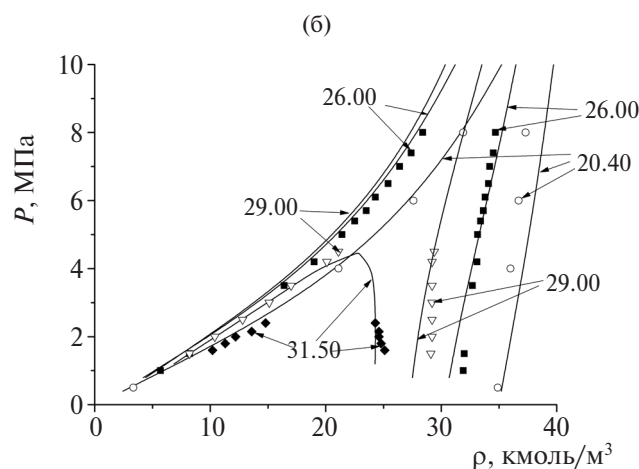
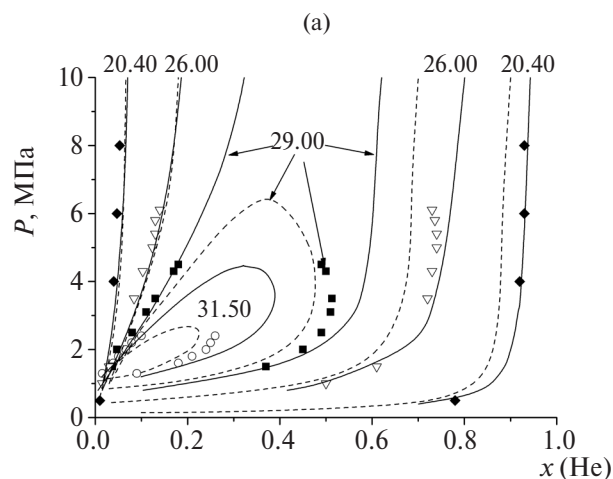


Рис. 6. Зависимости давления от концентрации He (а), (в) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси He + H₂ при $T = 20.40, 26.00, 29.00, 31.50$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ; (в) – расчет мВдВ с уменьшенным в 1.05 раза присоединенным объемом смеси.

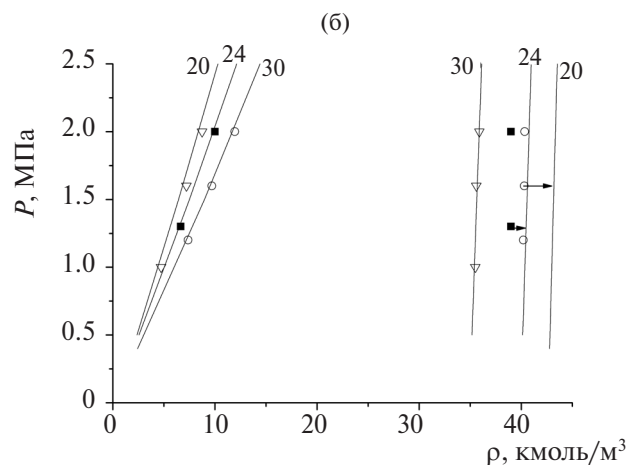
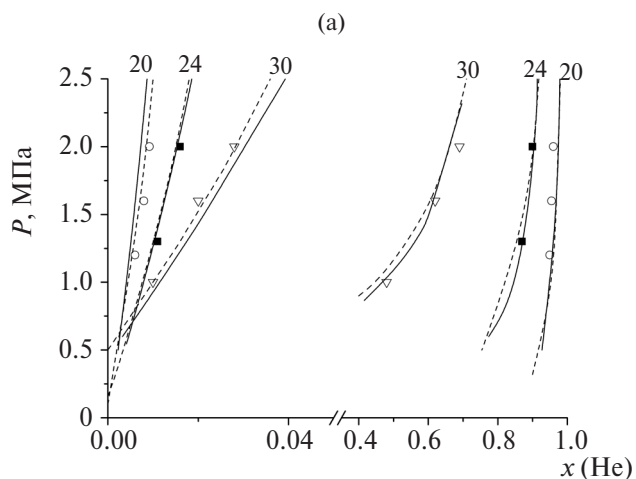


Рис. 7. Зависимости давления от концентрации He (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси He + D₂ при $T = 20, 24, 30$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

Другое отличие заключается в значительном расхождении результатов расчета по мВдВ с результатами [12, 13] (и с экспериментом) для смеси He + H₂ при $T = 29.00$ и 31.50 К (рис. 6а). Подобное несоответствие экспериментальным данным имелось также и в исходных модельных вариантах [12, 13] при значении параметра $l_{12} = 0$. Оно было устранено путем задания ненулевого значения этого параметра для данной смеси. При этом в [12, 13] применялось значение $l_{12} < 0$. В модели ПР это соответствует уменьшению присоединенного объема смеси He + H₂ по сравнению со стандартным (при $l_{12} = 0$) вариантом, использованным в [12] при описании остальных смесей. С учетом этого смесь He + H₂ была рассмотрена в дополнительном варианте мВдВ, в котором значения ρ_0 для He и H₂ из таблицы были увеличены в 1.05 раза, что соответ-

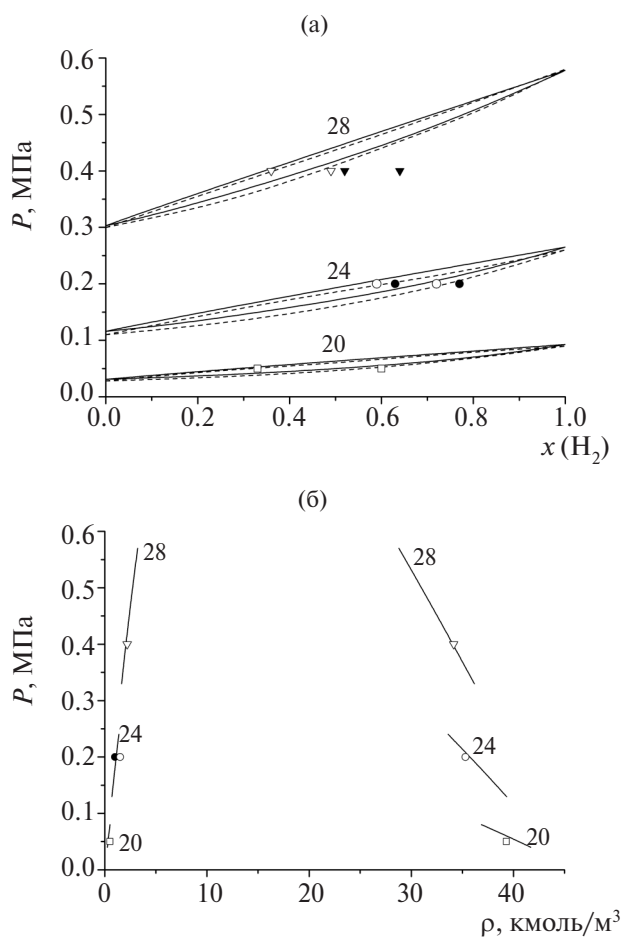


Рис. 8. Зависимости давления от концентрации H_2 (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси $\text{H}_2 + \text{D}_2$ при $T = 20, 24, 28$ К: светлые значки – расчет Ми–ФГ1, темные значки – Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

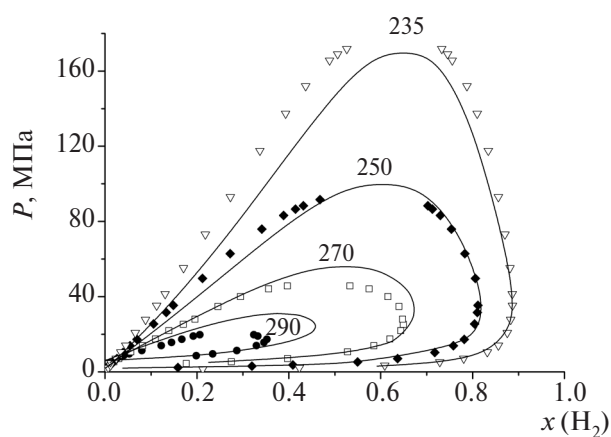


Рис. 9. Зависимости давления от концентрации H_2 при фазовом равновесии в смеси $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ при $T = 235, 250, 270, 290$ К: значки – эксперимент [33], линии – УРС мВдВ.

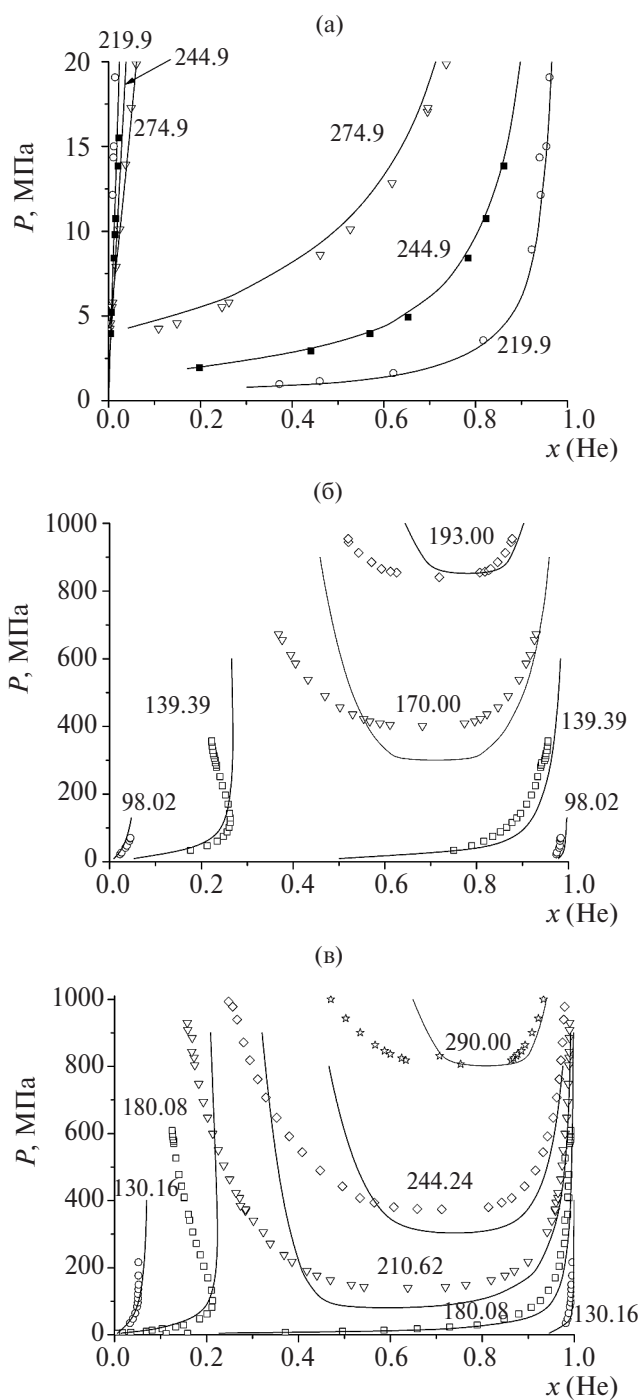


Рис. 10. Зависимости давления от концентрации He при фазовом равновесии в смесях $\text{He} + \text{CO}_2$ (а), $\text{He} + \text{Ar}$ (б) и $\text{He} + \text{CH}_4$ (в) при указанных значениях T : значки – эксперимент [34] (а), [35] (б), [36] (в); линии – УРС мВдВ.

ствует уменьшению (как и в УРС ПР [12]) определяемого (15) присоединенного объема смеси $\text{He} + \text{H}_2$ на 5%. Прочие модельные параметры оставлены неизменными. Результат расчета P – T – x -зависимостей для этого случая показан на рис. 6в. Согласие с расчетными данными

ми [12, 13] при $T = 29.00$ и 31.50 К значительно улучшилось. При этом описание моделью мВдВ данных [12, 13] при $T = 20.40$ и 26.00 К по сравнению с представленным на рис. 6а сильно не изменилось. Следует отметить неполную корректность использованного способа расчета, так как он не обеспечивает перехода определяемого формулой (15) присоединенного объема смеси $\text{He} + \text{H}_2$ в объемы He и H_2 (16), с которыми описывается эксперимент по испарению и изотермическому сжатию для этих компонентов (рис. 1, 2). Для обеспечения этого при представлении V_C смеси вместо (15) требуется использование более сложных выражений.

Можно отметить значительно более высокое расчетное значение ρ для жидкой смеси $\text{He} + \text{D}_2$ в модели мВдВ по сравнению с Ми–ФГ2 при $T = 20$ К (рис. 7б). В первой из них плотность равна 43 кмоль/ м^3 , во второй – 40 кмоль/ м^3 . Согласно модели Ми–ФГ1 [13], в этом случае $\rho \approx 42$ кмоль/ м^3 .

Для смеси $\text{H}_2 + \text{D}_2$ представленные на рис. 8а результаты расчета в вариантах Ми–ФГ2 и Ми–ФГ1 значительно отличаются между собой при $T = 24$ и 28 К. Результаты расчета по мВдВ лучше согласуются с результатами по Ми–ФГ1. Соответствие с этим вариантом имеется также и для ρ (рис. 8б).

Рассматриваемое УРС мВдВ применялось в [25] при расчетах P – T – x -зависимостей РЖП бинарных смесей H_2 с Ar , CH_4 , N_2 . В этих расчетах использовались параметры УРС компонентов из [29]. При значении $k_{12} = -0.07$ в (12) было достигнуто хорошее согласие результатов расчета и эксперимента для этих смесей в интервале $T = 60$ – 170 К до 100 МПа. С учетом этого с помощью данного способа в [25] была рассчитана модельная диаграмма P – T – x смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Изменение констант УРС мВдВ для H_2 (табл. 1) по сравнению с параметрами H_2 из [29] приводит к некоторому изменению модельных диаграмм смесей H_2 с Ar , CH_4 , N_2 по сравнению с диаграммами из [25]. Возникающее несогласие с экспериментом устраняется при использовании вместо $k_{12} = -0.07$ значения $k_{12} = -0.03$. Рассчитанная с этим значением k_{12} диаграмма смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и ее диаграмма из [25] практически совпадают, т.е. выводы [25] относительно положения P – T – x -зависимостей для смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ не изменяются.

В настоящей работе рассматривались также некоторые другие смеси, в том числе при более высоких (P , T)-условиях, чем на рис. 3–8. На рис. 9 приведено описание экспериментальных данных [33–36] для смеси $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ($k_{12} = 0.05$), на рис. 10 – для смесей $\text{He} + \text{CO}_2$ ($k_{12} = 0.5$), $\text{He} + \text{CH}_4$ ($k_{12} = 0.75$) и $\text{He} + \text{Ar}$ ($k_{12} = 0.55$).

При $P \leq 200$ МПа количественное согласие с экспериментом удовлетворительное. В области более высоких давлений описание эксперимента в основном качественное. Одной из причин расхождения может быть некорректность УРС He с присоединенным объемом в виде (16) при $P > 200$ МПа. Сравнение изотерм $T = 75$ – 300 К используемого УРС мВдВ для He с экспериментом [37] показывает завышение (постепенно возрастающее с увеличением P) расчетной плотности в интервале $P > 200$ МПа. При 200 и 1000 МПа оно составляет $\sim 2\%$ и $\sim 10\%$ соответственно. В данном случае вместо (16) для представления присоединенного объема следует использовать другие функции (например, как отмечалось выше, функцию вида $V_C \sim 1/(P^{\text{геп}})^n$ с константой $n > 0$). К некоторому улучшению согласия данных расчетов и экспериментов на рис. 9, 10 приводит введение в формуле (12) возрастающей зависимости $k_{12}(T)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено моделирование линий испарения бинарных смесей гелия, неона, водорода и дейтерия друг с другом и некоторыми другими веществами (аргон, метан, двуокись водорода и др.) с применением модифицированной модели Ван-дер-Ваальса. Моделирование показало ее хорошую применимость до давлений ~ 200 МПа. Достоинствами модели является относительная простота расчетов, небольшое число параметров, способность описания, в отличие от модели ВдВ и других кубических УРС, сжатия жидкости при высоких давлениях и низких температурах.

Разработанный подход может быть использован для описания фазовых диаграмм бинарных смесей, отличных от рассмотренных в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортвов В.Е.* Экстремальные состояния вещества. М.: Физматлит, 2009. С. 303.
2. *Фортвов В.Е.* Уравнения состояния вещества. От идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2013. С. 492.
3. *Iosilevski I., Hyland G., Yakub E., Ronchi C.* The Equation of State of UO_2 // Int. J. Thermophys. 2004. V. 22. P. 1253.
4. *Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E., Ronchi C., Fortov V.* Non-congruent Phase Coexistence in Strongly Coupled Chemically Reactive Plasmas // Contrib. Plasma Phys. 2003. V. 43. № 5–6. P. 316.
5. *Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E.* Equation of State of Uranium Dioxide. Berlin: Springer, 2004. P. 366.
6. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М., Якуб Е.С., Горохов Л.Н., Юнгман В.С., Баша-*

- рин А.Ю., Брыкин М.В., Шейндлин М.А., Форттов В.Е., Ronchi C., Hyland G.J., Pflieger R. Исследования неконгруэнтного испарения в продуктах высокотемпературного нагрева диоксида урана // Изв. РАН. Сер. Энергетика. 2011. № 5. С. 115.
7. Маевский К.К., Кинеловский С.А. Термодинамические параметры смесей с нитридом кремния при ударно-волновом воздействии в представлениях равновесной модели // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 876.
8. Богданова Ю.А., Губин С.А. Исследование версий термодинамической теории возмущений для моделирования свойств бинарных смесей флюидов в широкой области давлений и температур // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 682.
9. Беляков М.Ю. Уравнение состояния околокритической бинарной смеси на основе гипотезы перемешивания // ТВТ. 2024. Т. 62. № 1. С. 50.
10. Беляков М.Ю. Критические аномалии и фазовые диаграммы бинарной смеси // ТВТ. 2023. Т. 61. № 2. С. 198.
11. Rowland D., Hughes T.J., May E.F. Effective Critical Constants for Helium for Use in Equations of State for Natural Gas Mixtures // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 2799.
12. Aasen A., Hammer M., Lasala S., Jaubert J.-N., Wilhelmssen O. Accurate Quantum-corrected Cubic Equations of State for Helium, Neon, Hydrogen, Deuterium and Their Mixtures // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 524. P. 112790.
13. Aasen A., Hammer M., Müller E.A., Wilhelmssen O. Equation of State and Force Fields for Feynman–Hibbs-corrected Mie Fluids. II. Application to Mixtures of Helium, Neon, Hydrogen, and Deuterium // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. 074507.
14. Peng D.Y., Robinson D.B. A New Two-constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. № 1. P. 59.
15. Soave G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich–Kwong Equation of State // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. № 6. P. 1197.
16. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
17. Wilhelmssen O., Berstad D., Aasen A., Neksa P., Skau-gen G. Reducing the Exergy Destruction in the Cryogenic Heat Exchangers of Hydrogen Liquefaction Processes // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 10. P. 5033.
18. Salim P.H., Trebble M.A. A Modified Trebble–Bishnoi Equation of State: Thermodynamic Consistency Revisited // Fluid Phase Equilib. 1991. V. 65. P. 59.
19. Kalikhman V., Kost D., Polishuk I. About the Physical Validity of Attaching the Repulsive Terms of Analytical EOS Models by Temperature Dependencies // Fluid Phase Equilib. 2010. V. 293. № 2. P. 164.
20. Aasen A., Hammer M., Ervik A., Müller E.A., Wilhelmssen O. Equation of State and Force Fields for Feynman–Hibbs-corrected Mie Fluids. I. Application to Pure Helium, Neon, Hydrogen, and Deuterium // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. № 6. 064508.
21. Медведев А.Б. Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1992. Вып. 1. С. 12.
22. Медведев А.Б. Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 4. С. 116.
23. Медведев А.Б. Уравнение состояния диоксида кремния с учетом испарения, диссоциации и ионизации // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 101.
24. Копышев В.П., Медведев А.Б., Хрусталева В.В. Уравнение состояния продуктов взрыва на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 1. С. 87.
25. Медведев А.Б. Определение фазовой диаграммы смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 1. С. 3.
26. Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: ГИТТЛ, 1956. 554 с.
27. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отд., 1966.
28. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
29. Медведев А.Б. Оценка коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии бинарной смеси на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 4. С. 58.
30. Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
31. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W. Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. V. 38. № 3. P. 721.
32. Richardson I.A., Leachman J.W., Lemmon E.W. Fundamental Equations of State for Deuterium // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. № 1. P. 013103-13.
33. Tsang C.Y., Street W.B. Phase Equilibria in the H_2/CO_2 System at Temperatures from 220 to 290 K and Pressures to 172 MPa // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. P. 993.
34. MacKendrick R.F., Heck C.K., Barrick P.L. Liquid–Vapor Equilibria of the Helium–Carbon Dioxide System // J. Chem. Eng. Data. 1968. V. 13. № 3. P. 352.
35. Street W.B., Erickson A.L. Phase Equilibria in Gas Mixtures at High Pressures: Implication for Planetary Structures // Phys. Earth Planet. Interiors. 1972. V. 5. P. 357.
36. Street W.B., Erickson A.L., Hill J.L.E. Phase Equilibria in Fluid Mixtures at High Pressures: the $\text{He}-\text{CH}_4$ System // Phys. Earth Planet. Interiors. 1972. V. 6. P. 69.
37. Mills R.L., Liebenberg D.H., Bronson J.C. Equation of State and Melting Properties of ^4He from Measurements to 20 kbar // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 11. P. 5137.

УДК 536.2.023; 532.591

ПИКОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА И МОРФОЛОГИЯ ТЫЛЬНОГО ОТКОЛА НАНОСЛОЯ В ПЛЕНКЕ ВАНАДИЯ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ СУБПИКОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2024 г. П. С. Комаров, С. А. Ромашевский, Е. В. Струлева*, С. И. Ашитков

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

*E-mail: struleva.evgenia@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.06.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Методами высокоскоростной лазерной интерферометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследована временная динамика и морфология откольного разрушения пленочного образца ванадия микронной толщины при ударно-волновом нагружении фемтосекундными лазерными импульсами в различных условиях фокусировки излучения. Показано, что вблизи порога разрушения при длительности генерируемого импульса сжатия 50 пс и скорости деформирования $1.4 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ на тыльной поверхности формируется кратер глубиной 170–190 нм с наноразмерной шероховатостью. Результаты могут представлять интерес для изучения физики и моделирования процессов высокоскоростного разрушения металлов.

DOI: 10.31857/S0040364424050071

ВВЕДЕНИЕ

Исследование ударно-волновых явлений в конденсированных средах позволяет получить новые данные для уравнений состояния [1–3], сведения о полиморфных превращениях [4, 5], деформации и разрушении вещества [1, 6–15]. Важной задачей является прогнозирование поведения материалов в широком диапазоне длительности импульсных механических нагрузок. Известно, что сопротивление деформированию и разрушению металлов (динамическая прочность) увеличивается с ростом скорости деформирования. В последние годы применение лазеров фемтосекундной длительности для генерации ультракоротких ударных волн (УВ) пикосекундного диапазона позволило получить данные о поведении ряда материалов вблизи теоретического предела прочности при предельно высоких скоростях деформирования ($\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$) [5, 10, 14–16].

С ростом скорости растяжения происходят изменения в механизме откольного разрушения. Вместо разрушения посредством роста отдельных катастрофических трещин в субмикросекундном диапазоне нагружения в пикосекунд-

ном диапазоне имеет место эволюция рассеянных разрушений, при которой активизируются все более мелкие и многочисленные центры разрушения. Релаксация возникающих при этом глубоко метастабильных состояний происходит путем зарождения и роста зародышевых пузырьков или пор, которые появляются благодаря тепловым флуктуациям плотности (гомогенное зарождение) или благодаря примесям и структурным неоднородностям в веществе [16]. Несмотря на вполне удовлетворительное общее понимание физики и механики высокоскоростного деформирования и разрушения, полного согласия моделирования этих явлений с имеющимися экспериментальными данными пока не достигнуто.

При отражении импульса сжатия от тыльной свободной поверхности образца при ударно-волновом нагружении в результате интерференции падающей и отраженной волн внутри вещества формируются растягивающие напряжения, максимум которых находится на некотором расстоянии от тыльной поверхности [16]. При превышении величины растягивающих напряжений объемной прочности материала внутри него возникает откольное разрушение. Глубина, на

которой возникает разрушение L_{spall} , и морфология откола зависят от параметров нагрузки и свойств материала.

Измерение величины растягивающего напряжения непосредственно перед откольным разрушением в ударно-волновых экспериментах осуществляется путем регистрации волновых профилей скорости свободной поверхности испытываемого образца $u_{fs}(t)$ по величине декременту скорости Δu_{fs} . Положение поверхности откола при этом оценивается по времени выхода откольного импульса. В большом числе случаев непосредственно исследовать морфологию разрушения после воздействия не представляется возможным из-за полного разрушения образца. В частности, это имеет место в лазерных экспериментах при предельно высоких скоростях деформирования, где в качестве экспериментальных образцов применяются тонкие металлические пленки микронной толщины на прозрачных (стеклянных) подложках [4]. Сфокусированный через стекло в пятно диаметром 50–100 мкм мощный фемтосекундный лазерный импульс (ФЛИ), нагревая слой металла толщиной порядка 100 нм, граничащий с подложкой, генерирует плоскую ультракороткую ударную волну длительностью десятки пикосекунд, которая вызывает откольное разрушение вблизи холодной тыльной поверхности пленочного образца на глубине 100–200 нм. При этом параметры волновых профилей скорости свободной поверхности при выходе УВ регистрируются методом высокоскоростной лазерной интерферометрии с пространственным и временным разрешением [17, 18]. Однако генерируемые в образце напряжения и нарушение адгезии с подложкой при плавлении части нагретого металлического слоя вблизи контакта металл–стекло приводят к последующему полному разрушению пленочного образца в области воздействия на более поздних (наносекундных) временах [19].

В настоящей работе приведены результаты исследований откольных явлений при одноосном сжатии в пленочном образце ванадия толщиной 1.3 мкм при различных условиях фокусировки лазерного излучения. При острой фокусировке фемтосекундного импульса в пятно диаметром 8.6 мкм по уровню e^{-1} вблизи порога разрушения впервые удалось исследовать остаточную морфологию откола на тыльной поверхности сохраненного пленочного образца ванадия методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Измеренная методом АСМ глубина откольного кратера при этом хорошо согласуется с оценкой глубины откольного разрушения, полученной в результате анализа волновых профилей скорости, из-

меренных методом высокоскоростной интерферометрии в аналогичных условиях нагружения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проводились на пленочном образце ванадия толщиной 1320 ± 20 нм, нанесенного на тонкую подложку (покровное стекло толщиной 180 мкм) методом магнетронного напыления ванадия чистотой 99.8%. Перед напылением пленок установка откачивалась до 10^{-5} Торр. Образец представлял собой поликристаллическую пленку с характерными размерами зерен около 100 нм. Толщина пленки ванадия измерялась с помощью атомно-силового микроскопа.

Методом высокоскоростной спектральной интерферометрии в режиме непрерывной регистрации во временном интервале 0–200 пс были получены данные о динамике движения тыльной поверхности образца вблизи порога откола при лазерном ударно-волновом нагружении. Источником ФЛИ являлась титан-сапфировая лазерная система Coherent с длиной волны $\lambda_1 = 800$ нм. Нагревающее лазерное излучение фокусировалось в пятно с гауссовым распределением радиусом $r_{0x} = 25$ мкм по уровню e^{-1} и длительностью импульса $\tau_1 = 700$ фс. Диагностическая часть представляла собой интерферометр Майкельсона с переносом изображения поверхности мишени на входную щель дифракционного спектрометра и последующей цифровой регистрацией сигнала в виде двумерных интерферограмм с помощью ПЗС-камеры. Лазерный нагрев мишени осуществлялся со стороны стеклянной подложки, диагностика ударно-волновых процессов проводилась на тыльной поверхности. Длительность одновременно регистрируемого временного интервала была ограничена длительностью chirпированного импульса, которая составляла 300 пс. Временное разрешение определялось шириной входной щели и дисперсией спектрометра и не превышало 1 пс для используемой решетки 600 штрих/мм.

При измерениях записывались три интерферограммы: начальная (невозмущенной поверхности до воздействия), временная (во время воздействия) и финальная (спустя несколько секунд после воздействия). Результатом обработки интерферограмм с помощью фурье-анализа были двумерные распределения изменения фазы отраженного сигнала $\Delta\phi(x, t)$, описывающие динамику пространственно-неоднородного движения тыльной свободной поверхности пленочного образца. Одна ось распределения соответствовала координате, вторая – времени. Применяемый алгоритм фурье-анализа двумерных интерферограмм [20] с процедурой нормиров-

ки на начальное распределение фазы обеспечивает погрешность измерения фазы диагностического импульса на уровне $\delta\varphi = 0.01$ рад, что соответствует погрешности определения величины смещения поверхности $\delta z \leq 1-2$ нм. Подробное описание экспериментальной схемы и методики обработки приведено в работах [17, 18, 20].

Также для изучения морфологии откольного разрушения ванадия была использована экспериментальная схема с острой фокусировкой нагревающего излучения [21]. В качестве основного элемента схемы использовался инвертированный оптический микроскоп Olympus IX-71. Источником ФЛИ являлся иттербиевый волоконный лазер ТЕТА (Авеста, Россия) со следующими параметрами импульсов: длительность $\tau_2 = 350$ фс, длина волны $\lambda_2 = 1028$ нм, энергия $E = 100$ мкДж. Для плавной регулировки энергии лазерного импульса в схеме применялся поляризационный ослабитель, состоящий из фазовой пластины толщиной $\lambda/2$ и призмы Глана. Часть излучения отражалась от поверхности плоскопараллельной тонкой стеклянной пластины и попадала в узел контроля энергии, представляющего собой фотодиод, подключенный к цифровому осциллографу. Калибровка фотодиода осуществлялась с помощью измерителя мощности Ophir NOVA II.

Лазерное излучение вводилось в оптический тракт через порт микроскопа с помощью диэлектрического зеркала. Излучение лазерного пучка фокусировалось на поверхность образца через стеклянную подложку в пятно с гауссовым распределением с радиусом 4.3 мкм по уровню e^{-1} с помощью микрообъектива Olympus 20x с числовой апертурой $NA = 0.5$, через который также осуществлялась подсветка мишени лампой. Визуальный контроль за состоянием поверхности проводился с помощью ПЗС-камеры. Лазерное излучение падало по нормали к поверхности мишени. Мишень устанавливалась на трехкоординатном трансляторе с шагом перемещения 1.25 мкм по оси Z и 2.5 мкм по осям X , Y .

Исследования морфологии и рельефа тыльной поверхности экспериментального образца проводились с помощью сканирующего электронного (модель MIRA3, TESCAN) и атомно-силового микроскопов (модель MultiMode V, Veeco).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено пространственно-временное распределение изменения фазы зондирующего импульса, полученное после фурье-анализа интерферограмм, при плотности энергии нагревающего импульса в центре пятна $F_0 = 1.6$ Дж/см². Пунктирной линией на рис. 1

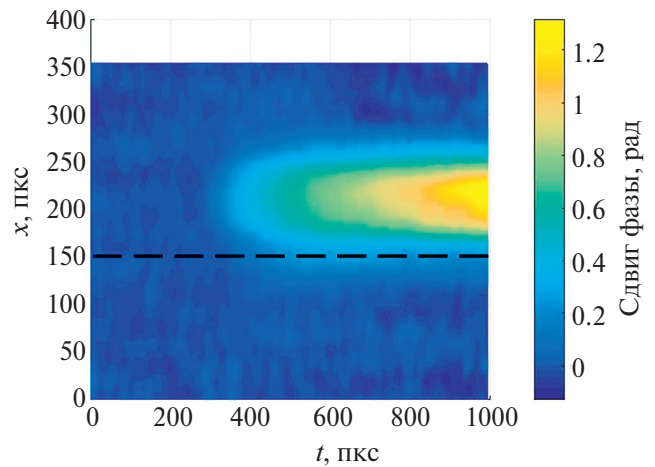


Рис. 1. Пространственно-временное распределение изменения фазы зондирующего импульса $\Delta\varphi(x, t)$ при выходе ударной волны на свободную тыльную поверхность образца; калибровочный коэффициент для оси времени — 0.164 пс/пкс, для пространственной оси — 0.3 мкм/пкс.

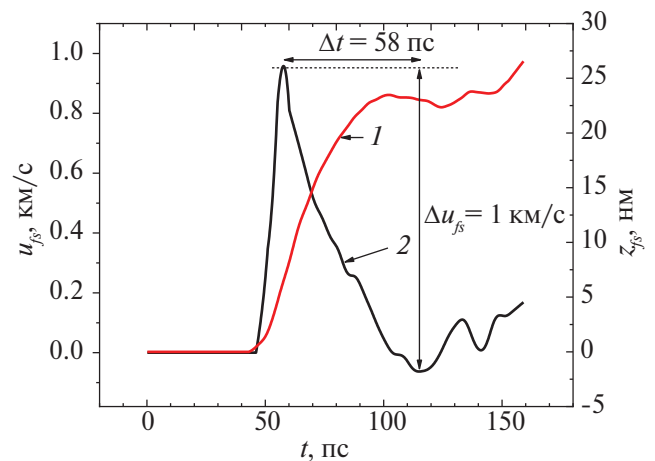


Рис. 2. Эволюция смещения (1) и скорости движения (2) свободной поверхности пленочного образца ванадия толщиной 1320 нм вблизи порога откола при плотности энергии нагревающего импульса $F = 0.72$ Дж/см².

показано выбранное сечение вблизи порога откола при $F = 0.72$ Дж/см².

На рис. 2 представлена эволюция скорости движения тыльной поверхности пленки ванадия $u_{fs}(t)$ вблизи порога откола при плотности энергии $F = 0.72$ Дж/см². Смещение поверхности $z_{fs}(t)$ связано с изменением фазы $\Delta\varphi(t)$ соотношением $z_{fs}(t) = \Delta\varphi(t)\lambda/4\pi$. Профиль скорости $u_{fs}(t)$ получен в результате дифференцирования экспериментальной зависимости смещения $z_{fs}(t)$. Нулевой момент времени на графике выбран произвольно.

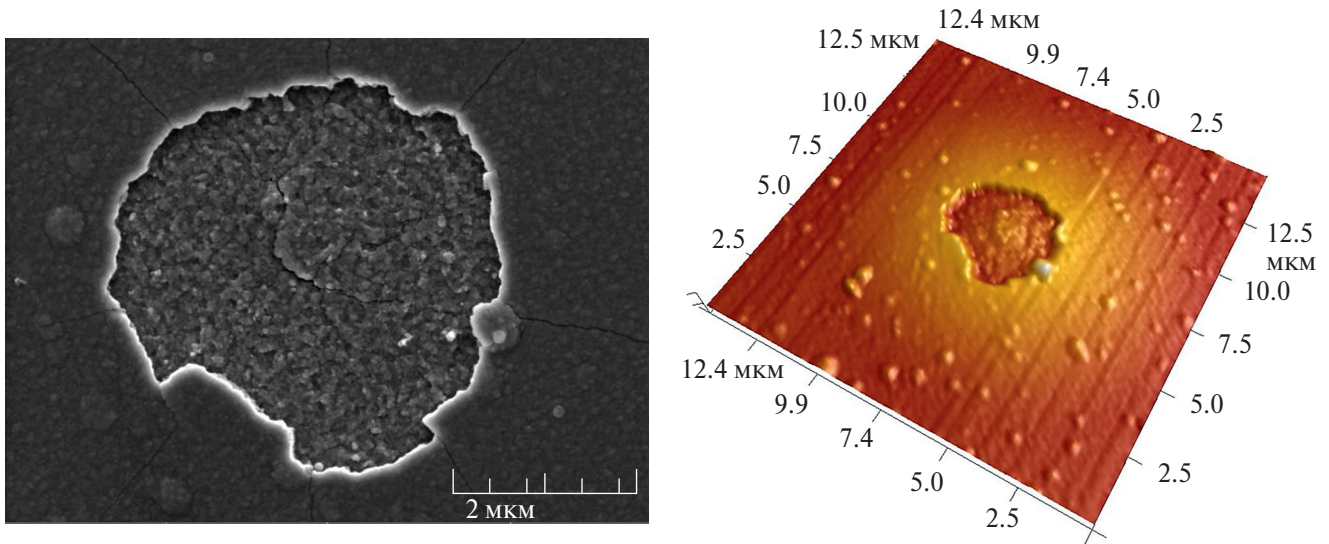


Рис. 3. Изображения тыльной поверхности пленочного образца ванадия толщиной 1320 нм, полученные с помощью СЭМ (а) и АСМ (б) после лазерного воздействия при плотности энергии нагревающего импульса $F_0 = 0.76$ Дж/см² в геометрии острой фокусировки.

Результаты измерений показали отсутствие расщепления ударной волны на упругую и пластическую при данной длине распространения и величине напряжения сжатия σ . Оценка напряжения сжатия для параметров приведенного на рис. 2 эксперимента и данных измерений ударной адиабаты ванадия [10] дает значение $\sigma = \rho_0 U_s u_p \approx 20$ ГПа (здесь $\rho_0 = 6$ г/см³ – начальная плотность [22], U_s – скорость УВ, $u_p = u_{fs}/2$ – массовая скорость). Как видно, значение σ более чем в 2 раза меньше динамического предела упругости ванадия, измеренного в [10] при аналогичной длине распространения УВ. Поэтому в рассматриваемом случае ультракороткая волна сжатия в ванадии является упругой. Профиль скорости свободной поверхности $u_{fs}(t)$ имеет характерную треугольную форму с длительностью по основанию примерно 50 пс. Время нарастания $u_{fs}(t)$ составляет 12 пс. На графике наблюдается повторное увеличение скорости (откольный импульс) спустя 70 пс после момента выхода УВ на тыльную поверхность. При меньших значениях F откольный импульс не регистрировался.

Оценка непосредственно перед разрушением величины растягивающего напряжения в образце в ударно-волновых экспериментах осуществляется по декременту скорости Δu_{fs} между ее максимальным и минимальным значениями (перед откольным импульсом) [16]. Для импульсов нагрузки треугольной формы с учетом возможных упругопластических эффектов при отколе используется формула в виде [23, 24]

$$\sigma_{\text{spall}} = \rho_0 c_l \Delta u_{fs} \frac{1}{1 + c_l / c_b}, \quad (1)$$

где $c_l = 6.07$ км/с, $c_b = 4.56$ км/с – продольная и объемная скорости звука в ванадии [10].

Под скоростью деформирования $\dot{\epsilon}$ в ударно-волновых экспериментах понимается скорость расширения вещества в волне разряжения, она определяется соотношением [16]

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta u_{fs}}{\Delta t} \frac{1}{2c_l}, \quad (2)$$

где $\Delta t = t_{\text{max}} - t_{\text{min}}$ – разность между временами достижения минимального и максимального значений скорости.

Из рис. 2 следует, что для $F = 0.72$ Дж/см² при $\Delta u_{fs} = 1$ км/с и интервала времени $\Delta t \approx 58$ пс, согласно (1) и (2), откольная прочность составляет $\sigma_{\text{spall}} = 15.6 \pm 2$ ГПа при скорости деформирования $\dot{\epsilon} \approx 1.4 \times 10^9$ с⁻¹.

Откольное разрушение, согласно формуле $L_{\text{spall}} \approx c_l \Delta t / 2$ [25], происходит на глубине $L_{\text{spall}} \approx 180$ нм от тыльной поверхности образца.

В геометрии острой фокусировки нагревающего излучения на тыльной стороне пленки был получен откольный кратер. На рис. 3 представлены СЭМ- и АСМ-изображения свободной поверхности пленочного образца ванадия вблизи порога разрушения после воздействия ФЛИ с плотностью энергии в центре пятна $F_0 = 0.76$ Дж/см². На рис. 4 показан профиль сечения кратера, полученного с помощью АСМ (рис. 3б), построенного по центру области взаимодействия.

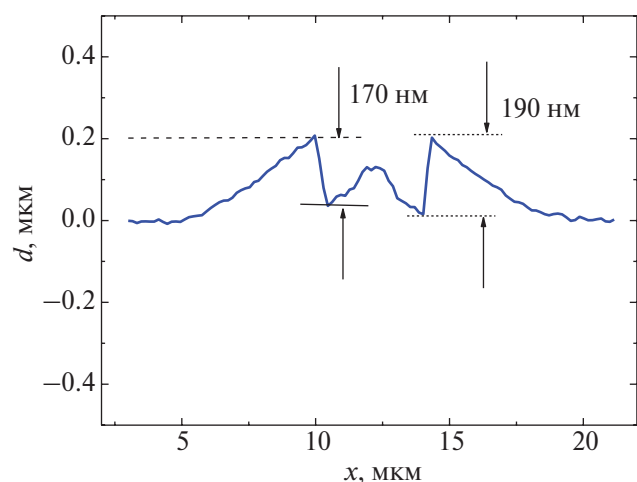


Рис. 4. Профиль кратера на тыльной поверхности образца ванадия в эксперименте с острой фокусировкой лазерного импульса при $F_0 = 0.76$ Дж/см².

Из рис. 3 и 4 следует, что диаметр откольного разрушения составляет примерно 3 мкм при глубине около 170–190 нм. На поверхности вне кратера наблюдаются отдельные дефекты размером до 500 нм, обусловленные особенностями процесса напыления. Также вероятно, что наряду с дефектами на поверхности после воздействия могли осаждаться продукты откольного разрушения. Однако вопрос исследования продуктов разрушения выходит за рамки настоящей работы и детально не изучен.

Поверхность образца в области воздействия вспученная. Высота выпуклости достигает 200 нм, а ее диаметр, равный примерно 15 мкм, коррелирует с размером фокального пятна. На поверхности видны радиальные трещины. Очевидно, что, наряду с тыльным наноотколом под действием УВ, также имела место деформация образца, по-видимому, являющаяся следствием отслоения пленки от подложки в области воздействия.

С учетом наличия выпуклой деформации поверхности образца можно считать, что поверхность откольного разрушения близка к плоской. Выраженная зернистая структура дна кратера с размером зерна порядка 50–100 нм (рис. 3а) свидетельствует о том, что откол нанослойа в пленке ванадия происходил в твердом состоянии. По данным АСМ-измерений, шероховатость (rms) исходной тыльной поверхности образца равнялась 4 нм, в то время как шероховатость (rms) поверхности внутри кратера составляла 12 нм, т.е. механизм откола являлся диффузным с одновременной активизацией многочисленных очагов разрушения, приводящих к образованию кратера с наноразмерной шероховатостью его поверхности.

Важно отметить, что глубина откольного кратера по данным АСМ-измерений хорошо коррелирует с результатом оценки глубины откольного разрушения по данным измерений волнового профиля скорости свободной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование временной динамики и морфологии откола нанослойа на тыльной стороне пленочного образца ванадия толщиной 1320 нм в пикосекундном диапазоне ударно-волнового нагружения. Нагружение осуществлялось лазерными импульсами ближнего инфракрасного диапазона фемтосекундной длительности при нагреве образца через стеклянную подложку при различной фокусировке излучения. При острой фокусировке лазерного излучения в пятно радиусом 4.3 мкм вблизи порога разрушения впервые удалось исследовать морфологию сохранившегося на пленочном образце ванадия наноразмерного откольного кратера. Измеренные методом АСМ глубина кратера и шероховатость его дна составили 170–190 нм и 12 нм соответственно. Выраженная зернистая структура дна кратера по данным СЭМ-исследований свидетельствует о твердотельном характере откольного разрушения.

Интерферометрическим методом непрерывной регистрации с пикосекундным разрешением были исследованы параметры применяемых ультракоротких импульсов упругого сжатия вблизи порога разрушения. По данным измерений волновых профилей скорости свободной поверхности, нагружение осуществлялось импульсами треугольной формы с длительностью порядка 50 пс. Измеренный порог разрушения составил 16 ГПа при скорости деформирования 1.4×10^9 с⁻¹. Оцененная по времени выхода откольного импульса глубина возникновения разрушения составила 180 нм, что совпадает с данными АСМ-измерений глубины кратера. Отсюда следует, что оценка глубины возникновения откольного разрушения в микронных металлических пленках может быть проведена с помощью соотношений, полученных для макроскопических образцов.

Результаты настоящей работы могут представлять интерес для изучения воздействия сверхкоротких лазерных импульсов на пленочные материалы, а также для развития методов молекулярно-динамического моделирования высокоскоростного разрушения металлов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ФГБУН ОИВТ РАН № 075-00270-24-00).

Исследование проводилось на оборудовании ЦКП «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов А.Ю., Абросимов С.А., Стучебрюхов И.А., Хищенко К.В. Изучение динамики волновых процессов сжатия и расширения в палладию при пикосекундном лазерном воздействии // ТВТ. 2023. Т. 61. № 4. С. 542.
2. Хищенко К.В. Уравнение состояния алюминия при высоких давлениях // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 477.
3. Хищенко К.В. Уравнение состояния циркония при высоких давлениях // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 783.
4. Crowhurst J.C., Reed B.W., Armstrong M.R. et al. The Phase Transition in Iron at Strain Rates up to $\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 11. P. 113506.
5. Мурзов С.А., Ашитков С.И., Струлева Е.В., Комаров П.С., Хохлов В.А., Жаховский В.В., Иногамов Н.А. Упругопластические и полиморфные превращения в пленках железа при нагрузке ультракороткими лазерными ударными волнами // ЖЭТФ. 2022. Т. 161. № 3. С. 315.
6. Whitley V.H., McGrane S.D., Eakins D.E. et al. The Elastic-plastic Response of Aluminum Films to Ultrafast Laser-Generated Shocks // Appl. Phys. 2011. V. 109. № 1. P. 013505.
7. 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.
8. 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.
9. Абросимов С.А., Бажулин А.П., Воронов В.В., Гераськин А.А., Красюк И.К., Пашинин П.П., Семенов А.Ю., Стучебрюхов И.А., Хищенко К.В., Фортвов В.Е. Особенности поведения вещества в области отрицательных давлений, создаваемых действием лазерного импульса пикосекундной длительности // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. № 3. С. 246.
10. Ашитков С.И., Комаров П.С., Струлева Е.В., Агранат М.Б., Канель Г.И. Механические и оптические свойства ванадия под действием ударных нагрузок пикосекундного диапазона // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. № 4. С. 294.
11. Беликов Р.С., Красюк И.К., Ринеккер Т., Семенов А.Ю., Розмей О.Н., Стучебрюхов И.А., Томут М., Хищенко К.В., Шенляйн А. Отрицательные давления и откол в мишенях из графита при нано- и пикосекундном лазерном воздействии // Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 5. С. 421.
12. Канель Г.И., Гаркушин Г.В., Савиных А.С., Разоренов С.В., Атрошенко С.А. Высокоскоростная деформация и разрушение стали 15Х2НМФА под действием ударной нагрузки при нормальной и повышенной температурах // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 3. С. 441.
13. Канель Г.И., Гаркушин Г.В., Савиных А.С., Разоренов С.В., Атрошенко С.А. Исследование скоростных зависимостей напряжения пластического течения и разрушения стали 09Г2СА-А при нормальной и повышенной температурах // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 11. С. 1698.
14. Струлева Е.В., Комаров П.С., Евлашин С.А., Ашитков С.И. Поведение магниевого сплава при высокоскоростной деформации под действием ударно-волновой нагрузки // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 793.
15. Ашитков С.И., Струлева Е.В., Комаров П.С., Евлашин С.А. Ударное сжатие молибдена при воздействии ультракороткими лазерными импульсами // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 790.
16. Канель Г.И., Фортвов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния // УФН. 2007. Т. 177. № 8. С. 809.
17. Струлева Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Интерферометрическая диагностика нанодетформаций поверхности мишени в пикосекундном диапазоне при импульсном лазерном воздействии // Вестник ОИВТ. 2018. Т. 1. № 1. С. 130.
18. Ashitkov S.I., Komarov P.S., Romashevskiy S.A., Struleva E.V., Evlashin S.A. Destruction of a Magnesium Alloy Film in the Condensed State by an Ultrashort Laser-Driven Shock Wave // Phys. Fluids. 2023. V. 35. P. 107107.
19. Domke M., Rapp S., Schmidt M., Huber H.P. Ultra-Fast Movies of Thin-Film Laser Ablation // Appl. Phys. A. 2012. V. 109. № 2. P. 409.
20. 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.
21. Romashevskiy S.A., Ashitkov S.I., Ovchinnikov A.V., Kondratenko P.S., Agranat M.B. Formation of Periodic Mesoscale Structures Arranged in a Circular Symmetry at the Silicon Surface Exposed to Radiation of a Single Femtosecond Laser Pulse // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 374. P. 12.
22. Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
23. Kanel G.I. Spall Fracture: Methodological Aspects, Mechanisms, and Governing Factors // Int. J. Fract. 2010. V. 163. P. 173.
24. Степанов Г.В. Откольное разрушение металлов плоскими упругопластическими волнами нагрузки // Проблемы прочности. 1976. № 8. С. 66.
25. Канель Г.И. Искажение волновых профилей при отколе в упругопластическом теле // ПМТФ. 2001. Т. 42. № 2. С. 194.

УДК 533.7

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН В ГАЗОВОЙ СМЕСИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

© 2024 г. Ю.А. Никитченко*, Н.И. Сергеева**

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: nikitchenko7@yandex.ru

**E-mail: natasg@outlook.com

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 30.07.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

На основе модельного кинетического уравнения для смеси газов и его системы моментных уравнений рассмотрена задача о профиле плоской ударной волны в смеси одно- и многоатомных газов. Проведены серийные расчеты для ударных волн в смесях Ar-He и $\text{H}_2\text{-CO}_2$ в интервале парциальных концентраций от 0.01 до 0.99. Показано, что наиболее узкие профили плотности, скорости и температуры возникают в смеси с малой концентрацией одного из компонентов. Также показано, что решения кинетического и моментного уравнений достаточно близки, при этом вязкие члены моментных уравнений слабо влияют на форму профиля компонента, если концентрация этого компонента мала. Получены и проанализированы немонотонные профили скорости звука.

DOI: 10.31857/S0040364424050085

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время весьма актуальной задачей является описание течений, обладающих высокой динамической (поступательной) неравновесностью. К таким течениям относятся, например, высокоскоростные течения, обтекание активных по отношению к газу поверхностей и т.п. С практической точки зрения, наиболее актуальны течения газовых смесей.

К числу основополагающих работ в этом направлении можно отнести [1, 2], где сформулирован основной подход к решению указанной задачи. При изучении высоко неравновесных течений большое внимание уделяется описанию процессов, протекающих в ударных волнах. Имеется большое количество работ, посвященных рассмотрению структуры ударной волны. Достаточно подробный анализ структуры ударных волн проведен в монографии [3].

Существует множество методов описания процессов, протекающих в смесях. Наиболее распространенным на сегодняшний день методом исследования процессов, происходящих в ударных волнах, является метод статистического моделирования Монте-Карло (см., например, [4–7]).

Имеются работы, посвященные течениям в ударных волнах с применением аналитических методов [8, 9]. В данных работах используется бимодальное распределение Тамма–Мотт–Смита. Показано, что рассмотрение поведения смесей газов аналитически может быть сопряжено со значительными математическими трудностями.

Особое место занимают экспериментальные работы по исследованию структуры ударных волн в смесях газов [10–13]. В данных работах рассматриваются профили плотности, скорости и температуры внутри ударных волн в бинарных смесях преимущественно одноатомных газов.

В последнее время возрастает интерес к модельным кинетическим уравнениям. Достоинствами этих уравнений являются хорошая сходимость с результатами, полученными на основе решения уравнения Больцмана, а также экономичность. Кроме того, рассмотрение модельных кинетических уравнений позволяет получить систему моментных уравнений, применимую к плотным газам.

В большинстве работ использовано модельное кинетическое уравнение Бхатнагара, Гросса и Крука (БГК) [3]. К недостаткам этой модели

следует отнести неверное число Прандтля и сильно заниженное время релаксации при описании многоатомных газов. Построение модельных кинетических уравнений для смесей газов рассмотрено в работах [14–16].

Близкой по тематике к предлагаемой работе является работа [17], в которой исследовались профили ударной волны в зависимости от массы компонентов и парциальных концентраций на базе системы моментных уравнений.

Настоящая работа является продолжением комплекса исследований, направленного на разработку численных методов расчета высоко неравновесных течений. Отмечены некоторые эффекты, которые необходимо учитывать при разработке вычислительных ядер CFD-пакетов прикладных программ.

В работе рассматриваются распределения параметров смеси, преимущественно многоатомных газов в широком интервале парциальных концентраций и при значительно различающихся молекулярных массах компонентов. Исследования проводятся на базе модельных кинетических уравнений [18–20] и следующей из них системы моментных уравнений [20]. В используемых моделях, в отличие от модели БГК, процессы поступательно-вращательной релаксации описаны явно, что существенно влияет на соотношение поступательной и вращательной температур и, следовательно, на частоты межмолекулярных столкновений.

МОДЕЛИ ТЕЧЕНИЯ

Модельное кинетическое уравнение для смеси двух одно- и многоатомных газов построено на основе работы [18] и представлено в [19, 20]. В этих работах для отдельных компонентов газовой смеси использована специальная символика. Параметры газа (плотность, скорость, температура, коэффициент вязкости и т.п.) обозначены верхними индексами K для рассматриваемого компонента и N – для фоновых. Это же правило используется и для параметров межкомпонентных взаимодействий (относительная скорость, частота столкновений и т.п.), содержащих два индекса. Если параметр межкомпонентного взаимодействия различен для компонентов данной пары, то индекс фонового компонента N расположен снизу.

В [19] модельное кинетическое уравнение K -компонента смеси многоатомных газов приводится для одномерного течения. В общем случае оно имеет вид

$$\frac{\partial f^K}{\partial t} + \xi_\alpha \frac{\partial f^K}{\partial x_\alpha} = v^{KK} (f^{+KK} - f^K) + \sum_{N \neq K} v_N^K (f_N^{+K} - f^K). \quad (1)$$

Здесь $f(t, x_1, x_2, x_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \varepsilon)$ – функция распределения молекул по скоростям, ξ_i – проекция молекулярной скорости, ε – энергия вращения молекулы. Повторяющийся подстрочный греческий индекс подразумевает суммирование одночлена по всем значениям соответствующей координаты (нотация Эйнштейна).

Для сокращения размерности (1) перейдем к интегралам функции распределения по пространству энергий вращения молекул

$$f_t^K(t, x_1, x_2, x_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3) = \int f^K d\varepsilon,$$

$$f_r^K(t, x_1, x_2, x_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3) = \int \varepsilon f^K d\varepsilon$$

и запишем (1) в виде системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left| \frac{f_t^K}{f_r^K} \right| + \xi_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left| \frac{f_t^K}{f_r^K} \right| = \\ = v^{KK} \left| \frac{f_t^{+KK} - f_t^K}{f_r^{+KK} - f_r^K} \right| + \sum_{N \neq K} v_N^K \left| \frac{f_{tN}^{+K} - f_t^K}{f_{rN}^{+K} - f_r^K} \right|. \end{aligned} \quad (2)$$

В этой системе v^{KK} и v_N^K – частоты KK - и KN -столкновений [19]:

$$\begin{aligned} v^{KK} &= \frac{n^K k T_\infty}{\mu_\infty^K} \left(\frac{T^K}{T_\infty} \right)^{1-sK}, \\ v_N^K &= \frac{n^N k T_\infty}{4 \tilde{\mu}_\infty} \frac{\bar{g}^{KN}}{\sqrt{\tilde{m}_\infty}} \left(\sqrt{\frac{\tilde{\mu}_\infty}{\mu_\infty^K}} \left(\frac{m^K}{\tilde{m}_\infty} \right)^{0.25} \left(\frac{T^K}{T_\infty} \right)^{0.25-sK/2} + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{\tilde{\mu}_\infty}{\mu_\infty^N}} \left(\frac{m^N}{\tilde{m}_\infty} \right)^{0.25} \left(\frac{T^N}{T_\infty} \right)^{0.25-sK/2} \right). \end{aligned}$$

Здесь $\tilde{m}_\infty = \sum_I \frac{m^I n^I}{n_\infty}$ – кажущаяся масса молекул и $\tilde{\mu}_\infty$ – вязкость смеси, вычисленные в невозмущенном потоке; n – концентрация компонента; k – постоянная Больцмана; T_∞ – температура невозмущенного потока. Вязкость смеси определяется с помощью аппроксимации Вильке [21], $\bar{g}^{KN}$ – средняя скорость пробной молекулы относительно фоновых молекул.

Функции распределения молекул после KK - и KN -столкновений [20]:

$$\begin{aligned} f_t^{+KK} &= \frac{n^K}{(2\pi R^K T_i^{+K})^{3/2}} \exp \left(-\frac{(\mathbf{c}^K)^2}{2R^K T_i^{+K}} \right) \times \\ &\times \left(1 + \frac{(\varphi^K)_\alpha (c^K)_\alpha}{3\rho^K (R^K T_i^{+K})^2} \left(\frac{(\mathbf{c}^K)^2}{5R^K T_i^{+K}} - 1 \right) \right), \end{aligned}$$

$$f_r^{+KK} = \frac{5-3\gamma^K}{2(\gamma^K-1)} k T_r^{+K} f_t^{+KK},$$

$$f_{tN}^{+K} = \frac{n^K}{(2\pi R^K T_t^+)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{c}^{KN})^2}{2R^K T_t^+}\right) \times$$

$$\times \left(1 + \frac{(\varphi^K)_\alpha (c^{KN})_\alpha}{3\rho^K (R^K T_t^+)^2} \left(\frac{(\mathbf{c}^{KN})^2}{5R^K T_t^+} - 1\right)\right),$$

$$f_r^{+K} = \frac{5-3\gamma^K}{2(\gamma^K-1)} k (T_r^+)^K f_{tN}^{+K}.$$

Здесь

$$T_t^{+K} = T^K + \frac{5-3\gamma^K}{2} \frac{Z^K-1}{Z^K} (T_t^K - T_r^K);$$

$$T_r^{+K} = T^K - \frac{3}{2} (\gamma^K-1) \frac{Z^K-1}{Z^K} (T_t^K - T_r^K);$$

$$T_t^+ = \frac{1}{3} \left\{ \left[\left(1 - \frac{5-3\gamma^K}{2} \frac{1}{Z^K}\right) \frac{1}{\gamma^K-1} + \right. \right.$$

$$\left. + \left(1 - \frac{5-3\gamma^N}{2} \frac{1}{Z^N}\right) \frac{1}{\gamma^N-1} \right] T^{KN} -$$

$$\left. - \frac{5-3\gamma^K}{2(\gamma^K-1)} \frac{Z^K-1}{Z^K} T_r^K - \frac{5-3\gamma^N}{2(\gamma^N-1)} \frac{Z^N-1}{Z^N} T_r^N \right\};$$

$$(T_r^+)^K = T_r^K + \frac{1}{Z^K} (T^{KN} - T_r^K);$$

$$T^{KN} = \frac{1}{1+\frac{\gamma^K-1}{\gamma^N-1}} T^K + \frac{1}{1+\frac{\gamma^N-1}{\gamma^K-1}} T^N +$$

$$+ \frac{1}{2k} \frac{\gamma^K-1}{1+\frac{\gamma^K-1}{\gamma^N-1}} \frac{m^K m^N}{m^K + m^N} (\mathbf{u}^K - \mathbf{u}^N)^2;$$

$(\varphi^K)_i = 0.5m^K \int (c^K)_i (\mathbf{c}^K)^2 f_i^K d\bar{c}$ — тепловой поток поступательных степеней свободы;

$$\mathbf{c}^{KN} = \boldsymbol{\xi} - \mathbf{u}^{KN};$$

$$\mathbf{u}^{KN} = \frac{\mathbf{u}^K m^K + \mathbf{u}^N m^N}{m^K + m^N};$$

$R^K = \frac{k}{m^K}$ — удельная газовая постоянная компонента; Z — параметр столкновений, m^K — масса молекулы компонента; $\mathbf{u}^K$ — групповая ско-

рость компонента; T_K , T_t^K , T_r^K — термодинамическая, поступательная и вращательная температуры компонента; γ^K — показатель адиабаты компонента.

Система модельных кинетических уравнений (2) позволяет построить системы моментных уравнений. Ограничимся моментной системой неполного второго порядка, т.е. системой уравнений сохранения массы, импульса и энергии.

Процедура сведения кинетического уравнения к системе моментных уравнений достаточно традиционна. Применительно к (2) эта процедура заключается в интегрировании кинетических уравнений с множителями (молекулярным признаком) вида $m^K \xi_i \xi_j \xi_k \dots$ по пространству молекулярных скоростей.

Интегрирование первого уравнения (2) с множителем m^K позволяет получить моментное уравнение закона сохранения массы (уравнение неразрывности); с множителем $m^K \xi_i$ — уравнение закона сохранения импульса (уравнение движения). Уравнение энергии может быть получено суммированием интеграла первого уравнения (2) с множителем $0.5m^K \xi^2$ и интеграла второго уравнения (2) без множителя, так как функция f_r^K является интегралом исходной функции распределения с множителем ε по пространству энергий вращения молекулы.

Для решения первой краевой задачи, к которой относится задача о профиле ударной волны, систему моментных уравнений целесообразно представить в следующем виде:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial \rho^K}{\partial t} + \frac{\partial \rho^K u_\alpha^K}{\partial x_\alpha} = 0, \\ & \frac{\partial u_i^K}{\partial t} + u_\alpha^K \frac{\partial u_i^K}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{\rho^K} \frac{\partial P_{i\alpha}^K}{\partial x_\alpha} = \\ & = \sum_{N \neq K} v_N^K \frac{m^N}{m^K + m^N} (u_i^N - u_i^K), \\ & \frac{\partial T^K}{\partial t} + u_\alpha^K \frac{\partial T^K}{\partial x_\alpha} + (\gamma^K - 1) \frac{P_{\alpha\beta}^K}{\rho^K R^K} \frac{\partial u_\beta^K}{\partial x_\alpha} + \\ & + \frac{\gamma^K - 1}{\rho^K R^K} \frac{\partial q_\alpha^K}{\partial x_\alpha} = \\ & = \sum_{N \neq K} v_N^K \left(1.5(\gamma^K - 1) T_t^K + - \right. \\ & + \frac{5-3\gamma^K}{2} \left(\frac{1}{Z^K} T^{KN} + \frac{Z^K-1}{Z^K} T_r^K \right) - \\ & \left. - T^K + \frac{\gamma^K-1}{2R^K} \left(\frac{m^N}{m^K + m^N} \right)^2 (\mathbf{u}^N - \mathbf{u}^K)^2 \right). \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Для замыкания системы (3) необходимо определить поступательную и вращательную температуры, а так же напряжения P_{ij}^K и тепловой поток q_i^K . Будем рассматривать эти величины в первом приближении процедуры Чепмена–Энскога (приближение Навье–Стокса).

Моментное уравнение напряжений получаем интегрированием первого уравнения системы (2) с множителем $m^K \xi_{ij}$. Наиболее простой вид это уравнение имеет в случае одноатомных газов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{ij}^K}{\partial t} + \frac{\partial u_\alpha^K P_{ij}^K}{\partial x_\alpha} + P_{i\alpha}^K \frac{\partial u_j^K}{\partial x_\alpha} + P_{j\alpha}^K \frac{\partial u_i^K}{\partial x_\alpha} + 2 \frac{\partial \varphi_{\alpha ij}^K}{\partial x_\alpha} = \\ = - \left(v^{KK} + \sum_{N \neq K} v_N^K \right) p_{ij}^K + \\ + \rho^K \sum_{N \neq K} v_N^K \left(\delta_{ij} R^K (T^{KN} - T^K) + \right. \\ \left. + \left(\frac{m^N}{m^K + m^N} \right)^2 (u_i^N - u_i^K)(u_j^N - u_j^K) \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где p_{ij}^K – неравновесные напряжения (девиатор напряжений); φ_{ijk}^K – моменты третьего порядка, свертка которых является тепловым потоком φ_i^K . В одноатомных газах $\varphi_i^K \equiv q_i^K$.

В ряде работ, например [22, 23], показано, что, если в качестве характерного размера при обезразмеривании задачи принять некоторый макроскопический размер L , определяющий число Кнудсена как $\text{Kn} = \lambda_\infty / L$, где λ_∞ – средняя длина свободного пробега молекулы в невозмущенном газе, то неравновесные величины φ_{ijk}^K и p_{ij}^K будут порядка Kn , а частоты столкновений v^{KK} и v_N^K порядка $1/\text{Kn}$. В безразмерном уравнении движения системы (3) разность скоростей $u_i^N - u_i^K$ также имеет порядок Kn , в противном случае при $\text{Kn} \rightarrow 0$ в плотных газах правая часть уравнения неограниченно возрастает.

Перечисленные обстоятельства позволяют определить неравновесные напряжения в первом приближении. С учетом того, что $p_{ij}^K = P_{ij}^K - \delta_{ij} 1/3 P_{\alpha\alpha}^K = P_{ij}^K - \delta_{ij} p^K$, где p – давление одноатомного газа, вычтем из уравнения (4) треть его свертки. В результате получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{ij}^K}{\partial t} + \frac{\partial u_\alpha^K p_{ij}^K}{\partial x_\alpha} + (\delta_{i\alpha} p^K + p_{i\alpha}^K) \frac{\partial u_j^K}{\partial x_\alpha} + \\ + (\delta_{j\alpha} p^K + p_{j\alpha}^K) \frac{\partial u_i^K}{\partial x_\alpha} - \delta_{ij} \frac{2}{3} (\delta_{\alpha\beta} p^K + p_{\alpha\beta}^K) \frac{\partial u_\beta^K}{\partial x_\alpha} + \\ + 2 \frac{\partial \varphi_{\alpha ij}^K}{\partial x_\alpha} - \delta_{ij} \frac{\partial \varphi_\alpha^K}{\partial x_\alpha} = - \left(v^{KK} + \sum_{N \neq K} v_N^K \right) p_{ij}^K + \end{aligned} \quad (5)$$

$$+ \rho^K \sum_{N \neq K} v_N^K \left(\frac{m^N}{m^K + m^N} \right)^2 \left((u_i^N - u_i^K)(u_j^N - u_j^K) - \right. \\ \left. - \delta_{ij} \frac{1}{3} (u^N - u^K)^2 \right).$$

В первом приближении (5) содержит только старшие по порядку величины члены, т.е. члены порядка Kn должны быть опущены:

$$\begin{aligned} p^K \left(\frac{\partial u_i^K}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^K}{\partial x_i} \right) - \delta_{ij} \frac{2}{3} p^K \frac{\partial u_\alpha^K}{\partial x_\alpha} = \\ = - \left(v^{KK} + \sum_{N \neq K} v_N^K \right) p_{ij}^K. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь учтено, что частоты v_K^K и v_N^K имеют порядок $1/\text{Kn}$, а произведение разности скоростей – Kn^2 . Выражение (6) получено для одноатомного газа. В многоатомных газах необходимо учитывать влияние объемной вязкости газа [22, 23]. Для газов любой атомарной структуры выражение (6) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} p_{ij}^K = - \frac{p^K}{v^{KK} + \sum_{N \neq K} v_N^K} \left(\frac{\partial u_i^K}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^K}{\partial x_i} \right) + \\ + \delta_{ij} \frac{2}{3} \frac{p^K}{v^{KK} + \sum_{N \neq K} v_N^K} \left(1 - \frac{5-3\gamma^K}{2} Z^K \right) \frac{\partial u_\alpha^K}{\partial x_\alpha}. \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогичным образом может быть определен тепловой поток

$$q_i^K = - \frac{9\gamma^K - 5}{4(\gamma^K - 1)} R^K \frac{p^K}{v^{KK} + \sum_{N \neq K} v_N^K} \frac{\partial T^K}{\partial x_i}. \quad (8)$$

Зависимости (7) и (8), очевидно, представляют собой известные законы Стокса и Фурье. В последнем для числа Прандтля использована аппроксимация Эйкена $\text{Pr} = \frac{4\gamma}{9\gamma - 5}$.

В случае чистых, однокомпонентных газов коэффициент вязкости $\mu = p/v$ не зависит от плотности газа, так как давление и частота столкновений прямо пропорциональны концентрации молекул. Представим «эффективный» коэффициент вязкости компонента смеси μ_{eff}^K , фигурирующий в (7) и (8), в следующем виде:

$$\mu_{\text{eff}}^K = \frac{p^K}{v^{KK} + \sum_{N \neq K} v_N^K} = \frac{n^K k T^K}{n^K (v^{KK})^1 + \sum_{N \neq K} n^N (v_N^K)^1}.$$

Здесь условные обозначения $(v^{KK})^1$ и $(v_N^K)^1$ подразумевают частоты столкновений одной молекулы класса K с молекулами того же класса и с молекулами класса N . Эти частоты зависят толь-

ко от температуры и химических свойств компонентов. Нетрудно заметить, что при уменьшении концентрации n^K «эффективный» коэффициент вязкости, а вместе с ним и вязкие члены p_{ij}^K и q_i^K также уменьшаются и в пределе обращаются в ноль. Таким образом, течение компонента с малой парциальной концентрацией даже в существенно неравновесной области близко к невязкому течению. Аналогичный вывод сделан в [3] в результате анализа численного решения уравнений, полученных асимптотическими методами.

Температуры определены как [24]

$$T_i^K = T^K - \frac{5-3\gamma^K}{3} Z^K \frac{\mu_{eff}^K}{R^K \rho^K} \frac{\partial u_\alpha^K}{\partial x_\alpha},$$

$$T_r^K = T^K + (\gamma^K - 1) Z^K \frac{\mu_{eff}^K}{R^K \rho^K} \frac{\partial u_\alpha^K}{\partial x_\alpha}.$$

Полученные соотношения показывают, что разность поступательной и вращательной температур компонента K так же, как и вязкие члены p_{ij}^K и q_i^K , стремится к нулю при малой концентрации этого компонента в смеси.

ЗАДАЧА О ПРОФИЛЕ ПЛОСКОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

В данной работе решается задача о профиле ударной волны для смеси двух многоатомных газов. Рассматривается смесь водорода и углекислого газа ввиду большой разницы масс молекул этих газов. Кроме того, используется модельное кинетическое уравнение работы [19] для смеси аргон–гелий.

Решение кинетического уравнения строилось как первая краевая задача. На левой границе вычислительной области задавались условия невозмущенного потока, на правой – условия Ренкина–Гюгонно. Конечно-разностный шаблон строился на четырех узлах расчетной сетки аналогично [18]. Шаг по пространству скоростей имел постоянное значение $\Delta\xi$. Для численного решения задачи использовался метод установления с шагом по времени Δt и постоянным шагом геометрической сетки Δx .

Для решения системы моментных уравнений конечно-разностный шаблон формировался на трех узлах расчетной сетки.

В работах [19,20] приведено сравнение профилей ударной волны одноатомных газов с экспериментом [10]. Там же проведено сравнение с результатами расчетов для многоатомных газов, полученными с помощью методов прямого статистического моделирования. Совпадение результатов – удовлетворительное.

Для валидации полученной в данной работе системы моментных уравнений (3) приводит-

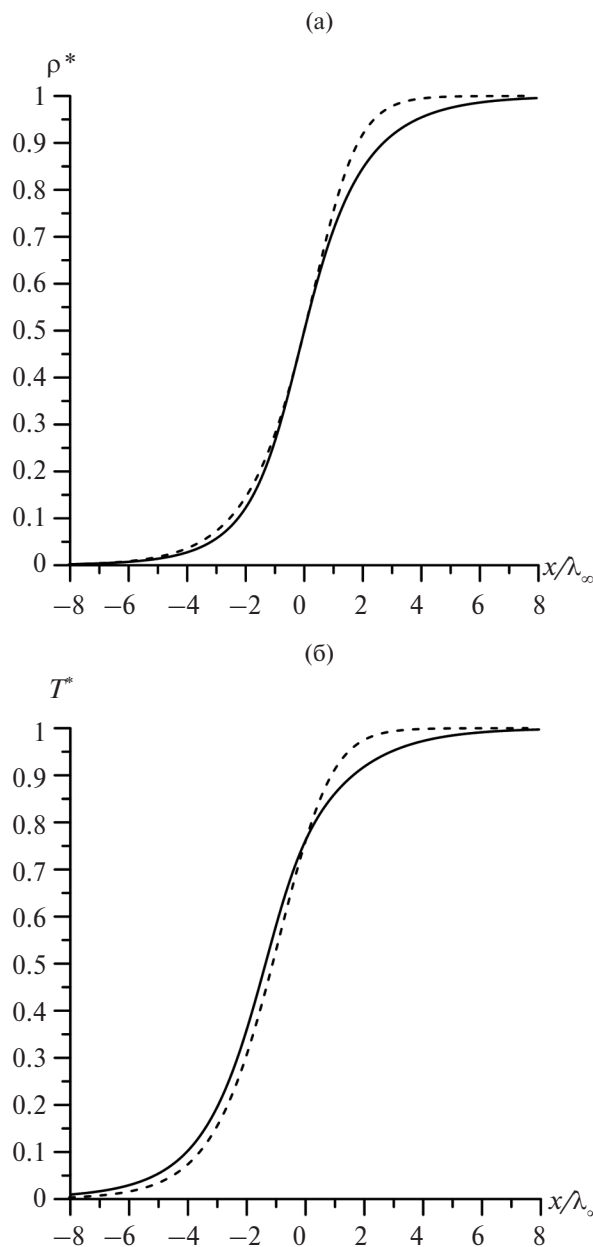


Рис. 1. Профили плотности (а) и температуры (б) углекислого газа в ударной волне при $M_\infty = 2.05$: сплошная линия – решение модельного кинетического уравнения, штриховая линия – решение системы моментных уравнений.

ся сравнение с решением модельного кинетического уравнения [20]. На рис. 1 показаны зависимости плотности и температуры для углекислого газа. На рис. 2 представлены зависимости плотности и температуры для смеси водорода и углекислого газа в равных пропорциях также при числе Маха $M_\infty = 2.05$. Рассчитанные профили приведены к единичному отрезку:

$$\rho^* = \frac{\rho - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1},$$

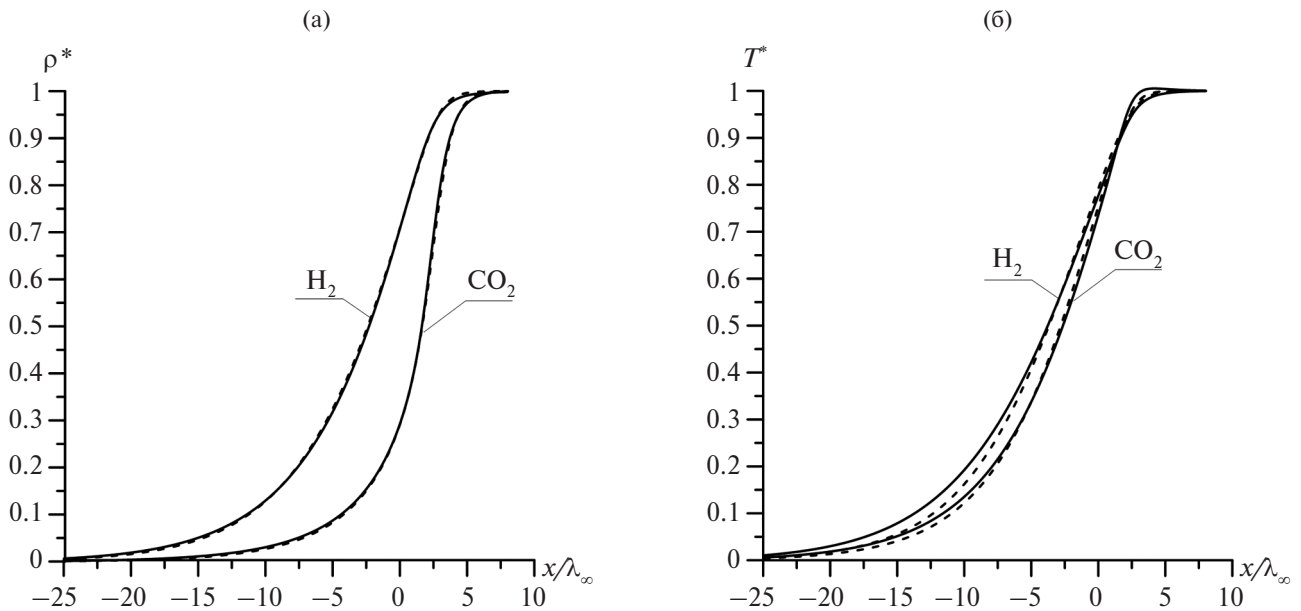


Рис.2. Профили плотности (а) и температуры (б) водорода в смеси $\text{H}_2\text{--CO}_2$ при содержании водорода 50%: сплошная линия – решение модельного кинетического уравнения, штриховая линия – решение системы моментных уравнений.

$$T^* = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1}.$$

На всех графиках положение нуля геометрической координаты соответствует центру профиля плотности. На графиках для смесей – центру профиля плотности смеси.

Данные графиков показывают удовлетворительное соответствие результатов, полученных с помощью двух моделей течения газа при расчете для смеси газов. При сравнении решений, полученных для чистого углекислого газа, наблюдается значительное расхождение профилей ударной волны. Это связано с приближенным определением вязких членов в моментных уравнениях.

В расчетах для смеси газов вязкие члены, разумеется, также присутствуют, но оказывают меньшее влияние на решение, чем члены, описывающие межкомпонентные взаимодействия (релаксационные члены). Отметим, что релаксационные члены получены как моменты интеграла столкновений кинетического уравнения без каких-либо дополнительных допущений.

Для определения влияния соотношения парциальных концентраций на распределение параметров газа в профиле ударной волны проведены серийные расчеты для смеси водорода и углекислого газа в интервале парциальных концентраций от 0.01 до 0.99. В серийных расчетах использовалась система моментных уравнений (3). Основное внимание уделено размеру возмущенной области («ширине» ударной волны) и профилю скорости звука.

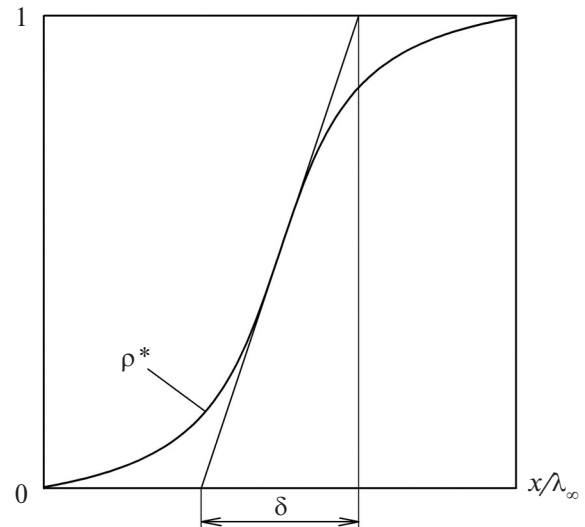


Рис.3. Схеа определения ширины профиля в ударной волне.

Результаты расчетов показали значительное изменение возмущенной области в зависимости от соотношения парциальных концентраций компонентов. Выявлены немонологичные участки на профилях скорости звука. Установлена причина возникновения немонологичности.

Для большей наглядности результатов расчета размер возмущенной области представлен в виде «ширины» ударной волны δ , характеризующей максимальный угол наклона профиля. Этот параметр измеряется в длинах пробега молекулы в невозмущенном потоке. Отметим, что ча-

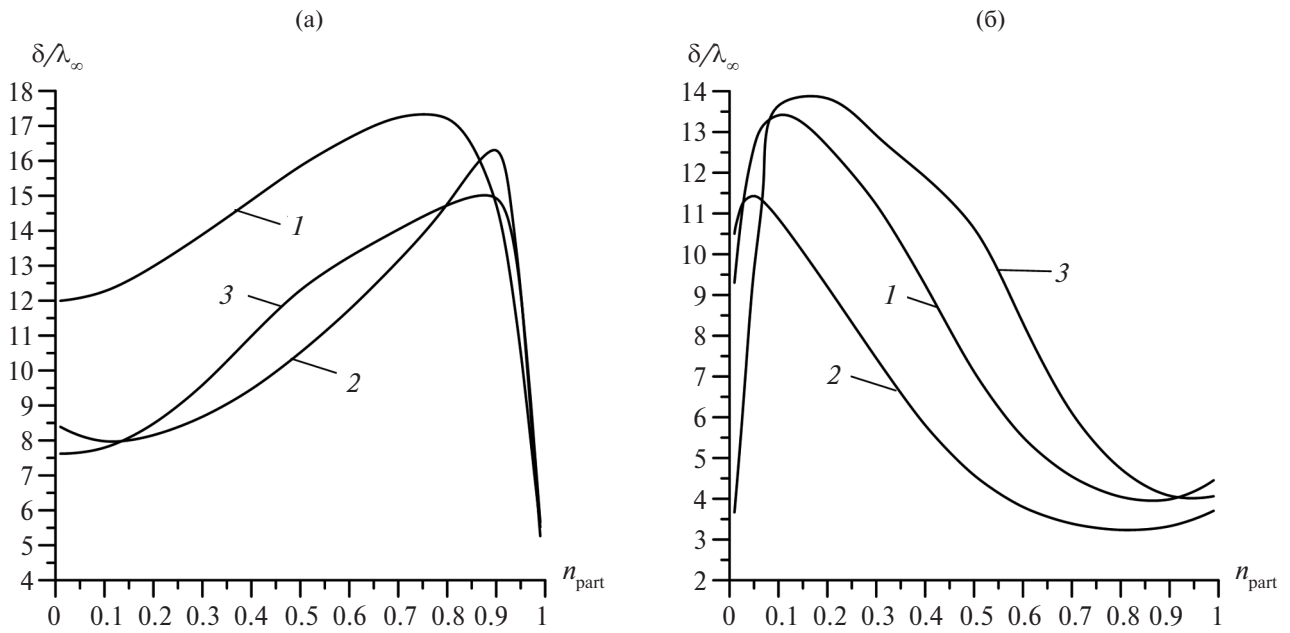


Рис. 4. Ширина профилей скорости (1), плотности (2) и температуры (3) в ударной волне для водорода (а) и углекислого газа (б) в зависимости от их парциальных концентраций в смеси.

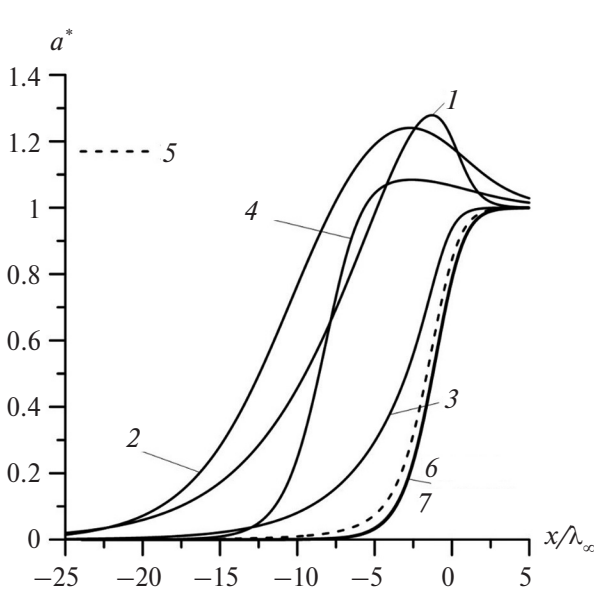


Рис. 5. Профили скорости звука в смеси H_2 – CO_2 и в чистых газах: 1 – 50% H_2 + 50% CO_2 , 2 – 90% H_2 + 10% CO_2 , 3 – 10% H_2 + 90% CO_2 , 4 – 99% H_2 + 1% CO_2 , 5 – 1% H_2 + 99% CO_2 , 6 – 100% H_2 , 7 – 100% CO_2 .

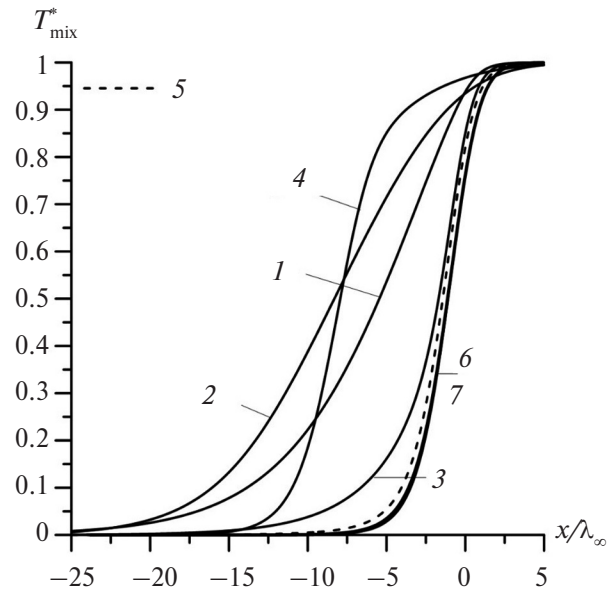


Рис. 6. Профили температуры чистого водорода и его смесей с углекислым газом: 1 – 50% H_2 + 50% CO_2 , 2 – 90% H_2 + 10% CO_2 , 3 – 10% H_2 + 90% CO_2 , 4 – 99% H_2 + 1% CO_2 , 5 – 1% H_2 + 99% CO_2 , 6 – 100% H_2 , 7 – 100% CO_2 .

сто в работах для оценки влияния числа Маха на размер ударной волны используется обратная величина. Схема определения δ представлена на рис. 3.

Изменения ширины профилей ударной волны отдельных компонентов смеси в зависимости от их парциальных концентраций n_{part} при-

ведены на рис. 4. Видно, что даже небольшое количество примеси приводит к значительному изменению ширины профиля.

На рис. 5 и 6 показаны профили скорости звука a и температуры смеси внутри ударной волны в чистом водороде и его смеси с углекислым газом, где скорость звука определена как

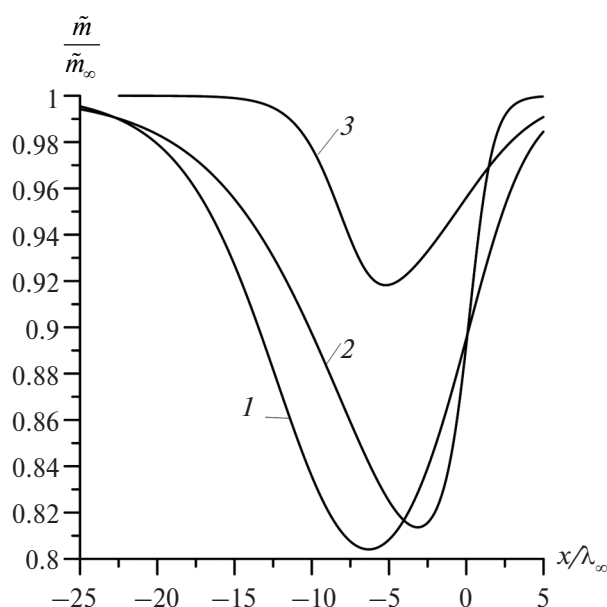


Рис. 7. Зависимости относительной кажущейся массы молекул в смесях водорода и углекислого газа: 1 – 90% H_2 + 10% CO_2 , 2 – 50% H_2 + 50% CO_2 , 3 – 99% H_2 + 1% CO_2 .

$$a = \sqrt{\gamma_{\text{mix}} \frac{kT_{\text{mix}}}{\tilde{m}}},$$

γ_{mix} – показатель адиабаты, T_{mix} – температура смеси. Профили на рис. 5, 6 приведены к единичному отрезку по аналогии с плотностью и температурой.

Данные графики показывают немонотонное изменение скорости звука в смесях, в отличие от чистых газов. Вместе с тем на профиле температуры смеси отсутствуют немонотонные участки (рис. 6).

Немонотонные участки на профилях скорости звука объясняются немонотонным распределением кажущейся массы молекул $\tilde{m}$ в профиле ударной волны. На рис. 7 показаны зависимости относительной кажущейся массы молекул в смесях водорода и углекислого газа.

Обращает на себя внимание сильное влияние малой примеси тяжелого компонента на профили скорости звука (рис. 5) и температуры (рис. 6). Аналогичное влияние наблюдается на профилях других параметров газа, а также в смесях одноатомных газов. Малая примесь легкого компонента в значительно меньшей степени влияет на профили тяжелого компонента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе модельного кинетического уравнения для смеси многоатомных газов [20] получена система моментных уравнений для

каждого компонента газа. Показано, что решения задачи о профиле ударной волны с использованием модельного кинетического уравнения и системы моментных уравнений дают близкие результаты.

В результате серии численных тестов установлены следующие закономерности.

Парциальный состав газовой смеси существенно влияет на размер и форму профилей плотности, скорости, температуры и скорости звука (см. рис. 4, 5).

Малая примесь тяжелого компонента значительно изменяет распределение параметров легкого компонента.

Профили скорости звука содержат немонотонные участки, возникновение которых связано с существенно немонотонным изменением кажущейся массы молекул.

При формировании профиля компонента с малой парциальной концентрацией влияние вязких членов (девиатора напряжений и теплового потока) этого компонента мало.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (номер темы FSFF-2023-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Струминский В.В. Влияние диффузионной скорости на течение газовой смеси // ПММ. 1974. Т. 38. № 2. С. 203.
2. Струминский В.В., Шавалиев М.Ш. Явления переноса в многоскоростных и многотемпературных смесях газов // ПММ. 1986. Т. 50. № 1. С. 83.
3. Киселев С.П., Руев Т.А., Фомин В.М., Шавалиев М.Ш., Трунев А.П. Ударно-волновые процессы в двухкомпонентных и двухфазных средах. Новосибирск: Наука, 1992. 261 с.
4. Bird G.A. The Structure of Normal Shock Waves in a Binary Gas Mixture // J. Fluid Mech. 1968. V. 31. Pt. 4. P. 657.
5. Куликов С.В., Берзигияров П.К. Статистическое моделирование поступательной неравновесности газовой смеси во фронте ударной волны на многопроцессорных компьютерах // Выч. мет. Программирование. 2002. Т. 3. № 1. С. 144.
6. Куликов С.В., Соловьева М.Е. Об эффективности статистического моделирования ударной волны в газовой смеси // ЖВМиМФ. 1988. Т. 28. № 12. С. 1867.
7. Raines A.A. Numerical Solution of One-dimensional Problems in Binary Gas Mixture on the Basis of the Boltzmann Equation // AIP Conf. Proc. 2003. V. 663. № 1. С. 67.
8. Кузнецов М.М., Матвеев С.В., Молостин Е.В., Решетникова Ю.Г., Смотрова Л.В. Высокоскоростная поступательная неравновесность смеси газов в аналитической модели ударной волны // Физико-химическая кинетика газовой ди-

- намике. 2016. Т. 17. № 1. <http://chemphys.edu.ru/issue/2016-17-1/articles/613/>
9. Кузнецов М.М., Кулешова Ю.Д., Смотров Л.В., Решетникова Ю.Г. Омаксимуме эффекта высокоскоростной поступательной неравновесности ударной волне // Вестник МГОУ. Физика—математика. 2016. № 3. С. 84.
 10. Бочкарев А.А., Ребров А.К., Тимошенко Н.И. Структура ударной волны в смеси Ar—He // Изв. СО АН СССР. 1976. Т. 3. Вып. 1. С. 76.
 11. Harnett L.M., Muntz E.P. Experimental Investigation of Normal Shock Wave Velocity Distribution Functions in Mixtures of Argon and Helium // Phys. Fluids. 1972. V. 15. P. 565.
 12. Gmurczyk A.S., Walenta Z.A. Experimental Investigation of Shock-wave Structure in Hydrogen—Xenon Mixture // Arch. Mech. 1981. V. 33. № 4. P. 501.
 13. Center B.E. Measurements of Shock-wave Structure in Helium—Argon Mixtures // Phys. Fluids. 1967. V. 10. № 8. P. 1777.
 14. Поддоскин А.Б., Юшканов А.А., Яламов Ю.И. О кинетических коэффициентах в граничной задаче скольжения многоатомного газа с вращательными степенями свободы // ТВТ. 2001. Т. 39. № 6. С. 977.
 15. Алексеев Б.В., Полев В.В. Расчет структуры ударной волны с помощью уравнений гидродинамики повышенной точности // ТВТ. 1990. Т. 28. № 3. С. 614.
 16. Рудяк В.Я. О выводе кинетического уравнения типа Энского для плотного газа // ТВТ. 1985. Т. 23. № 2. С. 268.
 17. Руев А.Г., Федоров А.В., Фомин В.М. Особенности структуры ударной волны в смесях газов с сильно различающимися массами молекул // ПМТФ. 2002. Т. 43. № 4. С. 47.
 18. Никитченко Ю.А. Модельное кинетическое уравнение многоатомных газов // ЖВМиМФ. 2017. Т. 57. № 11. С. 1882.
 19. Никитченко Ю.А., Попов С.А., Сергеева Н.И. Система модельных кинетических уравнений для многокомпонентного газа // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 736.
 20. Никитченко Ю.А., Сергеева Н.И. Модельное кинетическое уравнение для смеси одно- и многоатомных газов // Вестник Гос. ун-та просвещения. Сер. Физика—математика. 2024. № 1. С. 56.
 21. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Е. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
 22. Жданов, В.М., Алиевский М.Я. Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах. М.: Наука, 1989. 336 с.
 23. Никитченко Ю.А. Модели неравновесных течений. М.: Изд-во МАИ, 2013. 160 с.
 24. Никитченко Ю.А. О целесообразности учета коэффициента объемной вязкости в задачах газовой динамики // Изв. РАН. МЖГ. 2018. №2. С. 128.

УДК 532.592.2; 534.18

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ СЛАБОЙ ВОЛНЫ ДАВЛЕНИЯ В ПУЗЫРЬКОВОЙ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. И. А. Чиглинцев¹, С. А. Лепихин^{2, 3, *}, И. К. Гималтдинов⁴

¹ Уфимский университет науки и техники, Россия

² Сургутский государственный педагогический университет, Россия

³ Сургутский государственный университет, Россия

⁴ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия

*E-mail: sg81@bk.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

После доработки 17.07.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

В работе представлена численная модель, описывающая распространение волны давления ступенчатого профиля малой амплитуды в пузырьковой среде, содержащей газ фреон-12, при условиях гидратообразования. Рассмотрена динамика волн в каналах постоянного и переменного сечения. Проанализировано влияние поверхностно-активных веществ на склонность дробления пузырьков в соответствии с механизмом неустойчивости Кельвина–Гельмгольца.

DOI: 10.31857/S0040364424050094

ВВЕДЕНИЕ

Повышенное внимание к газовым гидратам обусловлено рассмотрением их в качестве возможного источника энергии, а также удобного и экономичного способа хранения и транспортировки больших объемов газа [1–8], что также может стать одним из решений проблемы утилизации образующихся на планете парниковых газов. В сфере нефтегазопромыслового хозяйства наличие газогидратных отложений является негативным фактором, который осложняет добычу и транспортировку энергетических углеводородов, а в некоторых случаях может стать причиной развития аварий [9–13].

Известны различные способы получения гидратов, однако большинство из них являются довольно медленными. Интенсивность роста газогидрата зависит от состояния воды и газа, наличия центров кристаллизации и различных солей, примесных частиц, капиллярных добавок, воздействия физических полей и т.д. Все это позволяет создавать условия для значительного увеличения интенсивности гидратообразования.

Одним из методов синтеза газогидрата является пропускание газа через слой воды. При этом процесс образования гидрата на поверхности газовых пузырьков может занимать десятки

секунд [14]. Данный способ можно значительно ускорить, воздействуя на пузырьковую жидкость ударной волной, а также применяя специальные физико-химические добавки. В работах [15, 16] на основе проведенных экспериментов в ударной трубе установлено, что основной причиной, влияющей на рост интенсивности гидратообразования, является процесс дробления пузырьков за фронтом ударной волны, в результате чего соответствующее время гидратообразования сокращается до долей секунды.

В [17] построена теоретическая модель воздействия ударной волной на пузырьковую жидкость с гидратообразующим газом. В данной модели интенсивность гидратообразования определяется по аналогии с теорией неравновесных фазовых переходов в парожидкостных системах [18], а также рассматривается механизм дробления пузырька за фронтом волны, который показывает сильную зависимость этого процесса от ее амплитуды. Результаты данной модели хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [15], что в свою очередь позволяет делать параметрический анализ для интенсификации процесса гидратообразования. Одним из таких параметров является амплитуда волны давления в канале, заполненном пузырьковой жидкостью. Так, гидродинамические эффекты, возникающие при распростране-

нии волн давления в каналах переменного сечения, могут применяться для создания областей повышенного давления [19, 20], что в свою очередь может инициировать процесс гидратообразования посредством даже слабых волн [21].

Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), влияющих на поверхностное натяжение воды, может быть дополнительным катализатором для дробления пузырьков в волне. В [22] описаны результаты исследований по снижению поверхностного натяжения воды в зависимости от строения молекул ПАВ и их состава при различных концентрациях ПАВ. Показано, что поверхностное натяжение воды при постоянной температуре в зависимости от различных смесей, в состав которых входит неонол и синтаф, может быть снижено почти в два раза. В [23] установлено, что применение додециламидо-этилдиметилбензиламмония позволяет уменьшить поверхностное натяжение водного раствора при температуре 20°C с 73×10^{-3} до 30×10^{-3} Н/м, тогда как повышение температуры чистой воды от 20 до 35°C приводит к снижению поверхностного натяжения всего на $(2-3) \times 10^{-3}$ Н/м.

В данной работе, которая является продолжением и развитием работ [17, 21], изучается динамика распространения волн давления в жидкости с пузырьками газа фреон-12, анализируется интенсивность гидратообразования при распространении волн давления в канале переменного сечения и добавлении ПАВ с учетом воздействия их только на поверхностное натяжение воды без влияния на другие механизмы гидратообразования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Экспериментальные исследования для анализа воздействия ударных волн на пузырьковую жидкость с гидратообразующим газом проводятся на установке «ударная труба», представляющей собой стальную трубу диаметром 0.53 м, разделенную на камеры высокого давления (КВД) и низкого давления (КНД). Газ фреон-12 поступает снизу в КНД через систему капилляров, образуя газожидкостную пузырьковую смесь. В начальный момент пузырьковая система находится под давлением p_0 . После разрыва диафрагмы, разделяющей КВД и КНД, давление в среде повышается до значения p_e , и по трубе начинает распространяться волна давления заданной амплитуды. Этот процесс способствует созданию благоприятных условий для гидратообразования при постоянной текущей температуре в воде из-за повышения давления и процесса дробления пузырьков. В результате на межфазной границе происходит рост гидрата. В экспериментах [15] в

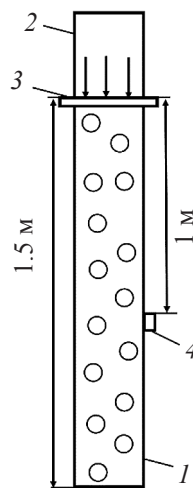


Рис. 1. Схема «ударной трубы»: 1 — рабочий участок (КНД), 2 — камера высокого давления, 3 — диафрагма, 4 — датчик.

исходном состоянии пузырьковой системы образование газогидрата не учитывалось, а сам рабочий участок (КНД), в котором осуществлялся синтез гидрата, имел длину 1.5 м. Для регистрации профилей волн давления использовались два пьезоэлектрических датчика давления и тензодатчик, расположенные по длине рабочего участка и установленные заподлицо с его внутренней стенкой. Тензодатчик позволял измерять профиль давления на временах порядка 1 с. Профиль объемного газосодержания за ударной волной измерялся датчиком проводимости, расположенным в средней части рабочего участка. Датчик измерял осредненное по сечению рабочего участка и высоте 20 мм значение объемного газосодержания. Характерное время осреднения определялось временем прохождения датчика волной и составляло менее 0.2 мс.

В теоретическом исследовании для получения профилей волн давления и объемного газосодержания рассматривался датчик, положение которого показано на рис. 1.

Рассмотрим задачу в плоскооднмерном приближении. При записи основных законов сохранения предполагается, что весь газ при фазовом переходе полностью идет на образование гидрата на поверхности пузырька. Основываясь на допущениях волновой динамики пузырьковых жидкостей [18], запишем уравнения сохранения масс и числа пузырьков с возможностью учета геометрии канала:

$$\frac{d(\rho_l S)}{dt} + \frac{\partial(\rho_l v S)}{\partial x} = -4\pi a^2 n j_l, \quad \frac{dm_g}{dt} = -4\pi a^2 n j_g,$$

$$\frac{dm_h}{dt} = 4\pi a^2 n j_h, \quad \frac{\partial(nS)}{\partial t} + \frac{\partial(nvS)}{\partial x} = 0,$$

$$\rho_i = \rho_i^0 \alpha_i, \quad m_g = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho_g^0, \quad m_h = \frac{4}{3} \pi ((a + \Delta a)^3 - a^3) \rho_h^0,$$

$$\alpha_g = \frac{4}{3} \pi a^3 n, \quad \alpha_h = \frac{4}{3} \pi ((a + \Delta a)^3 - a^3) n,$$

$$\alpha_l + \alpha_g + \alpha_h = 1,$$

$$j_h = j_g + j_l, \quad j_g = G j_h, \quad j_l = (1 - G) j_h.$$

Здесь G — постоянная величина, характеризующая массовое содержание газа в гидрате; $\rho_i, \rho_i^0, \alpha_i, v, n, a$ и Δa_h — средние и истинные плотности фаз, объемные концентрации, скорость, число пузырьков в единице объема, радиус пузырьков и приведенная толщина гидратной пленки; j_i — удельная интенсивность массопереноса; $S = S(x)$ — площадь поперечного сечения канала; индексы $i = l, g$ и h обозначают параметры жидкости, газа и гидрата.

Уравнение сохранения импульсов для жидкости имеет вид

$$\frac{d(\rho_l v_l S)}{dt} + \frac{\partial(\rho_l v_l^2 S)}{\partial x} = -S \frac{\partial p_l}{\partial x},$$

где p_l — давление в жидкости.

Для описания изменения давления газа в пузырьках в ходе распространения волны давления необходимо записать первое начало термодинамики в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m_g e_g) &= -p_g 4\pi a^2 w - \\ &- 4\pi a^2 j_g e_{ga} - 4\pi a^2 q_{(ga)}, \\ w &= \frac{da}{dt}. \end{aligned}$$

Здесь e_g и e_{ga} — средняя по пузырьку и на его поверхности удельная внутренняя энергия газа; $q_{(ga)}$ — удельный тепловой поток, направленный от пузырька к межфазной поверхности; w — скорость радиального движения пузырьков.

Если записать состояние газа как

$$e_g = c_{gV} T_g,$$

где T_g — средняя температура газа в пузырьке, c_{gV} — удельная теплоемкость при постоянном объеме, то, учитывая записанные выше уравнения сохранения масс, можно получить

$$m_g c_{gV} \frac{dT_g}{dt} = -4\pi a^2 (p_g w + j_g c_{gV} (T_{ga} - T_g) + q_{(ga)}).$$

Скорость радиального движения пузырька запишем в виде [24]

$$w = w_R + w_A,$$

где w_R и w_A определяются как

$$a \frac{dw_R}{dt} + \frac{3}{2} w_R^2 = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0}, \quad w_A = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0 C_l \alpha_g^{1/3}}.$$

В данном выражении C_l соответствует скорости звука в жидкости. Жидкость считается акустически сжимаемой, а газ калорически совершенным:

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

На поверхности пузырьков при температуре и плотности газа ρ_{ga}^0 имеем

$$p_g = \rho_{ga}^0 R_g T_{ga}.$$

МЕЖФАЗНЫЙ ТЕПЛОМАССООБМЕН

В ходе образования гидрата происходит выделение тепла на границе пузырька, которое передается жидкости, поэтому необходимо записать соответствующие выражения, описывающие эти процессы. Для баланса тепла получим

$$-q_{(ga)} + q_{(al)} = j_h l_h,$$

где l_h — удельное количество теплоты, выделяемое при фазовом переходе газа в гидрат; $q_{(al)}$ — тепловой поток от поверхности пузырька в жидкость.

Для описания тепловых потоков от газа к межфазной границе и от нее в жидкость запишем [18]

$$q_{(ga)} = \text{Nu} \lambda_g \frac{T_g - T_a}{2a}, \quad \text{Nu} = \begin{cases} \sqrt{\text{Pe}}, & \text{Pe} \geq 10^2, \\ 10, & \text{Pe} < 10^2, \end{cases}$$

$$\text{Pe} = 12(\gamma - 1) \frac{T_a}{|T_g - T_a|} \frac{a |w|}{v_g^{(T)}},$$

где $v_g^{(T)}$ — коэффициент температуропроводности газа, Pe — число Пекле. Для $q_{(al)}$ имеем

$$q_{(al)} = -\lambda_l \left(\frac{\partial T_l'}{\partial r} \right)_a = -\lambda_l \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 \left(\frac{\partial T_l'}{\partial r_0} \right)_{a_0}. \quad (1)$$

Здесь T_l' — распределение температуры в жидкости вокруг пузырьков, r и r_0 — эйлеровы и лагранжевы радиальные микрокоординаты. Для того чтобы в соответствии с (1) определить тепловые потоки вокруг пузырьков, необходимо решить уравнение теплопроводности, записанное в лагранжевых переменных:

$$\rho_l^0 c_l \frac{\partial T_l'}{\partial t} = \frac{1}{r_0^2} \frac{\partial}{\partial r_0} \left(\frac{r^4}{r_0^2} \lambda_l \frac{\partial T_l'}{\partial r_0} \right), \quad a_0 < r_0 < \infty;$$

$$r^3 = r_0^3 - a_0^3 + a^3,$$

при граничных условиях

$$T_l' = T_a \text{ при } r_0 = a_0, \quad T_l' = T_0 \text{ при } r_0 \rightarrow \infty.$$

Согласно оценкам [17] и расчетам, проведенным на основе данных [15], для граничных условий на межфазной поверхности выполняется равенство температур на границе и в жидкости и температуру можно считать постоянной:

$$T_a = T_0.$$

Для замыкания системы необходимо записать выражения для удельной интенсивности фазового перехода. Гидратообразование является сложным процессом, зависящим от множества факторов: состояния воды, наличия примесей, степени метастабильности [15, 25], воздействия энергетических полей и т.д. Существуют различные способы описания его кинетики, среди которых можно выделить диффузионный механизм и механизм на основе отвода тепла от пузырька. Интенсивность гидратообразования в данном случае описывается по аналогии с фазовым переходом пара на межфазной границе по неравновесной схеме [18]:

$$j_g = \frac{\beta(p_g - p_s(T_a))}{\sqrt{2\pi R_g T_a}}, \quad p_s(T_a) = p_{s0} \exp\left(\frac{T_a - T_0}{T_*}\right),$$

$$p_{s0} = p_s(T_0),$$

где β — единый эмпирический параметр, отвечающий за диффузионные явления, а также особенности зарождения центров кристаллизации и их роста; $p_s(T_a)$ — равновесное давление гидратообразования, соответствующее температуре T_a .

ДРОБЛЕНИЕ ПУЗЫРЬКА

Процесс дробления пузырька является сложным и реализуется в результате действия сил инерции, вязкости и поверхностного натяжения. Если рассматривать сферическую поверхность границы между газом и жидкостью в виде плоской схемы, то в этом случае дробление описывается неустойчивостями Рэлея—Тейлора и Кельвина—Гельмгольца, для которых критерием дробления являются числа Бонда и Вебера [18]. В первом случае дробление пузырька происходит по причине ускорения радиального движения пузырька, а во втором определяющую роль играет скорость относительного движения пузырька. Чем больше значения этих чисел, тем быстрее происходит дробление. Также важно, чтобы возмущение, приводящее к дроблению, действовало достаточно долгое время.

В ходе распространения волны давления в пузырьковой жидкости наибольшие значения чисел Бонда и Вебера наблюдаются в момент максимального сжатия пузырька, так как и ускорение, и относительная скорость $v_{gl}^{(m)}$ в этот момент принимают максимальные значения. На основе данных [15] за основной механизм дробления при-

чем неустойчивость Кельвина—Гельмгольца и будем полагать, что в момент максимального сжатия пузырек мгновенно делится на фрагменты.

Так как скорость движения газовой фазы относительно жидкой в данном случае играет определяющую роль, необходимо записать уравнение для ее определения. Для этого воспользуемся уравнением импульсов для пузырька

$$m_g \frac{dv_g}{dt} = f_m + f_A + f_s,$$

где f_m, f_A, f_s — соответственно силы тяжести, Архимеда и Стокса, действующие на пузырек. В остальном же относительностью движения фаз пренебрегаем.

Так как $\rho_g^0 \ll \rho_l^0$, получаем [18]

$$\frac{\partial v_{gl}}{\partial t} = 2 \frac{\partial v_l}{\partial t} - v_{gl} \frac{w}{a} - \frac{3c_\mu}{4a} |v_{gl}| v_{gl},$$

где c_μ — коэффициент вязкого сопротивления, который определяется следующим образом:

$$\text{Re} \leq 10.9: c_\mu = \frac{16}{\text{Re}};$$

$$10.9 < \text{Re} \leq 1000: c_\mu = \frac{48}{\text{Re}} \left(1 - \frac{2.2}{\sqrt{\text{Re}}}\right);$$

$$\text{Re} > 1000: c_\mu = 4.466 \times 10^{-2};$$

$$\text{Re} = 2a\rho_l \frac{|v_{gl}|}{\mu_l}.$$

Согласно [18], если $\rho_g^0 \ll \rho_l^0$, то условие для дробления пузырька по неустойчивости Кельвина—Гельмгольца находится неравенством

$$\text{We} = \frac{2a\rho_g^0 v_{gl}^2}{\sigma} < \text{We}_* = 2\pi\chi,$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения воды, определяющий стабилизирующий эффект, который в данном случае при использовании ПАВ принимает различные значения в зависимости от концентрации раствора; χ — параметр, определяемый из эксперимента, принятый здесь равным 2 [17].

Как было сказано выше, максимальное значение числа Вебера $\text{We}^{(m)}$ наблюдается в момент первого максимального сжатия пузырька до радиуса $a^{(m)}$ на переднем фронте волны давления. Если это число превысит критическое We_* , то пузырек мгновенно разделится на фрагменты. Для определения их радиуса и количества запишем выражение для момента первого максимального сжатия в виде

$$\frac{a_*^{(m)} \rho_g^{(m)} v_{gl}^{(m)2}}{\sigma} = \text{We}_*^{(m)} = 2\pi\chi,$$

где $\rho_g^{(m)}$ и $v_{gl}^{(m)}$ — пиковые значения плотности газа в пузырьке и его относительной скорости на фронте волны; $a_*^{(m)}$ — наибольший радиус фрагмента раздробившегося пузырька, устойчивого при данной амплитуде волны и значении σ .

Для анализа динамики волны давления и интенсивности гидратообразования рассмотрим простой случай более мелкодисперсной пузырьковой жидкости, в которой начальный радиус пузырька соответствует максимальному радиусу фрагмента, устойчивому к дроблению на всем протяжении волны давления данной амплитуды при значении σ . Количество фрагментов, на которые происходит дробление, можно определить исходя из условия равенства объема пузырька с радиусом $a^{(m)}$ в момент максимального сжатия и суммы объемов всех фрагментов радиусом $a_*^{(m)}$:

$$\frac{4}{3}\pi a^{(m)3} = \frac{4}{3}\pi a_*^{(m)3} N.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

При проведении численного анализа для начального состояния пузырьковой жидкости с гидратообразующим газом приняты следующие значения параметров системы: $p_0 = 10^5$ Па, $a_0 = 2 \times 10^{-3}$ м, $\rho_{g0}^0 = 5.3$ кг/м³, $\alpha_{g0} = 10^{-1}$, $T_0 = 274$ К. Термодинамические параметры для газа фреон-12 равны $\lambda_g = 8.76 \times 10^{-3}$ Вт/(м К), $c_g = 590$ Дж/(кг К), $\gamma = 1.14$, $R_g = 68.76$ Дж/(кг К). Параметры процесса гидратообразования: $p_{s0} = 0.42 \times 10^{-5}$ Па, $G = 0.3$, $l_h = 3 \times 10^5$ Дж/кг, $T^* = 5.2$ К, $\beta = 3 \times 10^{-5}$. Значение коэффициента β выбрано в соответствии с наилучшим согласованием экспериментальных и расчетных данных. В частности, значения $\beta = 10^{-4}$ и 10^{-5} дают явно завышенную и заниженную степени гидратообразования по сравнению с экспериментом [17]. В расчетах наличие ПАВ в воде рассматривалось в концентрации, при которой коэффициент поверхностного натяжения принимал три разных значения: $\sigma = 73 \times 10^{-3}$, 55×10^{-3} и 40×10^{-3} Н/м. Первому значению соответствует отсутствие ПАВ в воде, второму и третьему — наличие ПАВ определенной концентрации. Значения σ подобраны согласно результатам исследования [23] с учетом заметного различного влияния на процесс гидратообразования в пузырьковой жидкости.

Существующие эксперименты по гидратообразованию в пузырьковых жидкостях посредством волнового воздействия повышенным давлением проводились только в цилиндрических трубах постоянного диаметра. В рамках численного анализа в настоящей работе дополнительно исследована возможность гидратообразова-

ния волнами давления малой начальной амплитуды в сужающемся коническом канале. В расчетах приняты следующие параметры труб: длина обеих труб $L = 1.5$ м, диаметр цилиндрической трубы $d_0 = d_L = 0.053$ м (рис. 2а), торцевые диаметры конусной трубы $d_0 = 0.053$, $d_L = 0.033$ м (рис. 2б). Начальное объемное газовое содержание пузырьковой системы в обоих случаях было одинаковым.

Волна давления ступенчатого профиля в пузырьковой жидкости создавалась внезапным повышением давления до значения p_e на входе в трубу ($x = 0$); на другом конце канала ($x = L$) принималось условие равенства нулю скорости жидкости. Амплитуда ударной волны при проведении расчетов принята равной $\Delta p_l = p_e - p_0 = 0.05$ МПа.

Исследовалось влияние формы канала и наличие ПАВ в газожидкостной системе на дробление пузырьков и интенсивность гидратообразования.

На рис. 3 представлены кривые максимальных значений числа Вебера по длине канала при трех различных значениях коэффициента поверхностного натяжения жидкости. Видно, что при отсутствии ПАВ пузырьки в жидкости при заданной амплитуде волны остаются устойчивыми к дроблению, так как максимальное значение числа Вебера не превышает его критического значения ($We < We_* = 2\pi\chi \approx 12$). При наличии ПАВ в жидкости склонность пузырьков к дроблению возрастает. Так, при концентрации ПАВ, обеспечивающей уменьшение коэффициента поверхностного натяжения до 40×10^{-3} Н/м, максимальное значение числа Вебера превышает его критическое значение примерно в 2 раза (точечная кривая).

Исходя из полученных результатов, можно отметить, что максимальный радиус пузырька, устойчивого к дроблению при заданной ам-

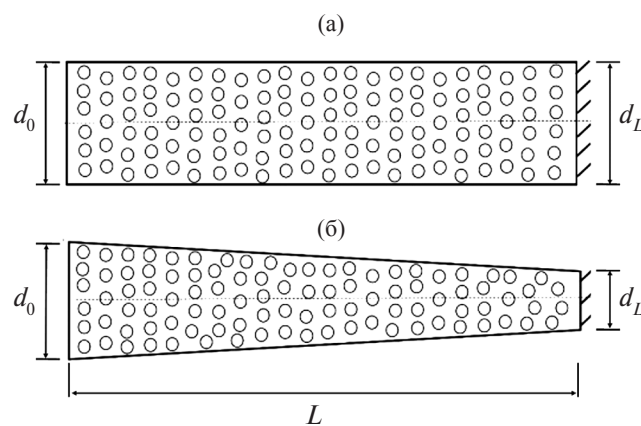


Рис. 2. Схема расчетной области.

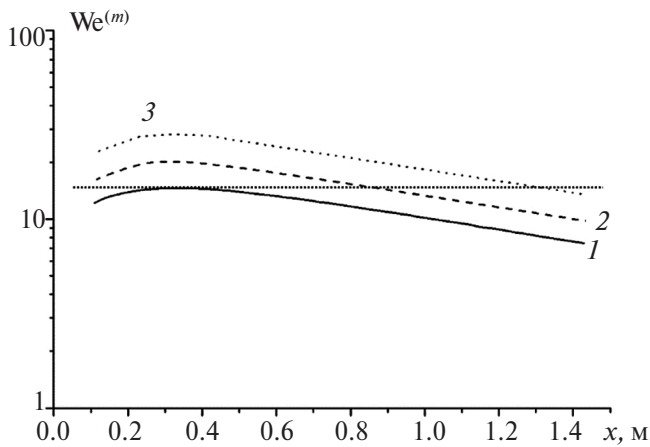


Рис. 3. Кривые максимальных значений числа Вебера в цилиндрическом канале: 1 — при отсутствии ПАВ в воде ($\sigma = 73 \times 10^{-3}$ Н/м), 2 — при наличии ПАВ ($\sigma = 55 \times 10^{-3}$), 3 — 40×10^{-3} ; горизонтальная линия — критическое значение числа Вебера.

плитуде волны давления и использовании ПАВ, принимает значения $a_*^{(m)} = 1$ мм при $\sigma = 55 \times 10^{-3}$ и $a_*^{(m)} = 0.7$ мм при $\sigma = 40 \times 10^{-3}$ Н/м, что соответствует дроблению исходного пузырька в момент его максимального сжатия на 4 и 10 фрагментов соответственно.

На рис. 4 представлена динамика волны давления и радиуса пузырька в цилиндрическом канале. Пузырьки меньшего радиуса, устойчивые к дроблению, получают в результате дробления исходного пузырька за фронтом волны давления

из-за снижения коэффициента поверхностного натяжения на фрагменты радиусами 1 и 0.7 мм.

Верхний ряд графиков на рис. 4 показывает эпюры волны давления, которая в моменты времени 4 и 16 мс движется в прямом направлении, а через 45 мс возвращается после отражения от дна канала. За фронтом волны реализуются благоприятные условия для гидратообразования, в результате чего часть газа переходит в гидратное состояние, о чем свидетельствует уменьшение радиуса пузырьков с течением времени. При этом относительное изменение радиусов пузырьков за один и тот же промежуток времени больше в случае дробления пузырьков на большее число фрагментов, что означает более высокую интенсивность гидратообразования. Также в этом случае наблюдается более сильное затухание амплитуды волны давления по мере ее распространения по каналу, что обусловлено более интенсивным процессом образования гидрата.

На рис. 5 представлены показания регистрирующего датчика, описывающие изменения давления в жидкости, и кривые объемного газосодержания среды. Добавление ПАВ в систему и, как следствие, дробление пузырьков волной давления на более мелкие фрагменты приводят к большему уменьшению концентрации газовой фазы и переводу ее в гидратное состояние, чем при отсутствии ПАВ в среде и дробления пузырьков. Это в свою очередь приводит к повышению акустической упругости среды и увеличению давления в жидкости за фронтом отра-

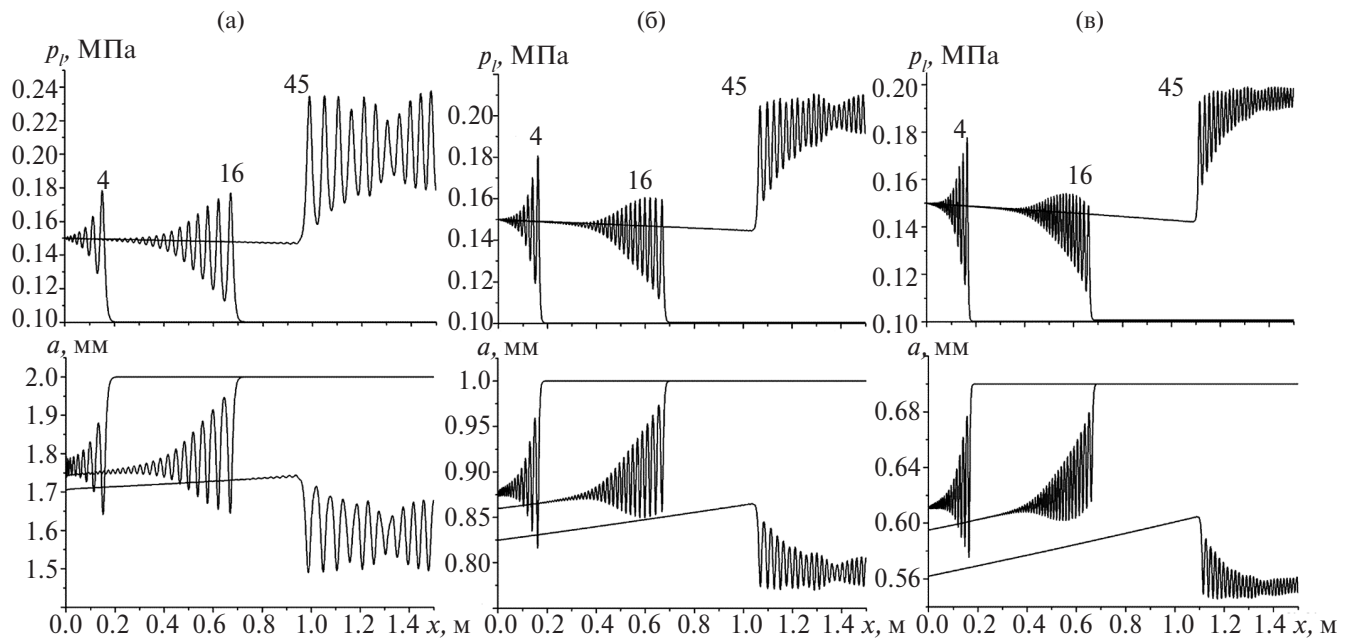


Рис. 4. Эволюция волн давления и радиуса пузырька в цилиндрическом канале: (а) — при отсутствии ПАВ, (б), (в) — более мелкодисперсная пузырьковая жидкость с пузырьками меньшего радиуса, устойчивыми к дроблению; числа у кривых — моменты времени в мс.

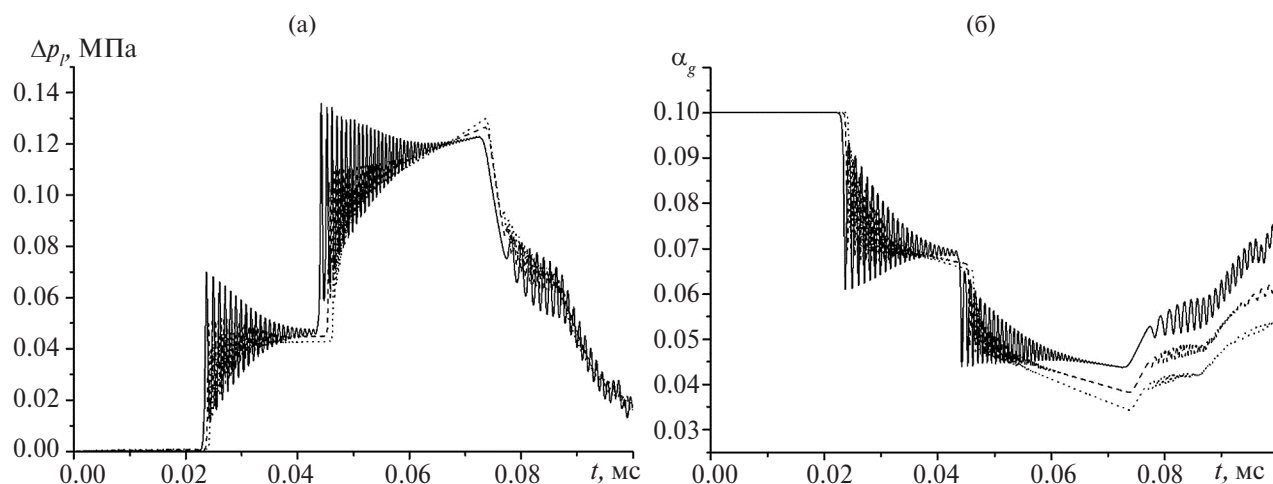


Рис. 5. Эпюры давления (а) и объемного газосодержания (б) в цилиндрическом канале: сплошная линия — без дробления пузырьков в волне, пунктирная и точечная линии — дробление пузырьков на 4 и 10 фрагментов из-за добавления ПАВ, σ снижается до 55×10^{-3} и 40×10^{-3} Н/м.

женной от жесткого дна канала волны. Натурные эксперименты по исследованию влияния добавления ПАВ в несущую фазу пузырьковой системы на синтез гидрата в ударной трубе пока не проводились, поэтому сравнение полученного решения с экспериментальными данными не может быть осуществлено. Однако в [17] был представлен сравнительный анализ результатов расчетов по полученной численной модели и экспериментов [15] и отмечено хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных, что позволяет обоснованно считать полученные в настоящей работе результаты в достаточной степени достоверными.

Распространение нестационарных возмущений в пузырьковых системах в канале с изменяемой геометрией может быть использовано для создания областей высокого давления, которые реализуются в узких участках канала в результате аккумуляции энергии волны. Такой результат может привести к достижению необходимых условий гидратообразования в пузырьковой жидкости или увеличению его интенсивности вследствие дробления пузырьков даже посредством волн малой амплитуды. Рассмотрим распространение волны давления амплитудой $\Delta p_l = 0.05$ МПа по сужающемуся каналу (рис. 26) при отсутствии и наличии ПАВ в среде. На рис. 6 представлены кривые максимальных значений числа Вебера при распространении падающей волны давления в коническом канале в случае использования ПАВ и без него. Результаты показывают, что геометрия канала приводит к возрастанию амплитуды распространяющейся в канале волны, вследствие чего условие дробления пузырьков ($We > We_*$) достигается даже при отсутствии ПАВ. Прямая горизонтальная линия

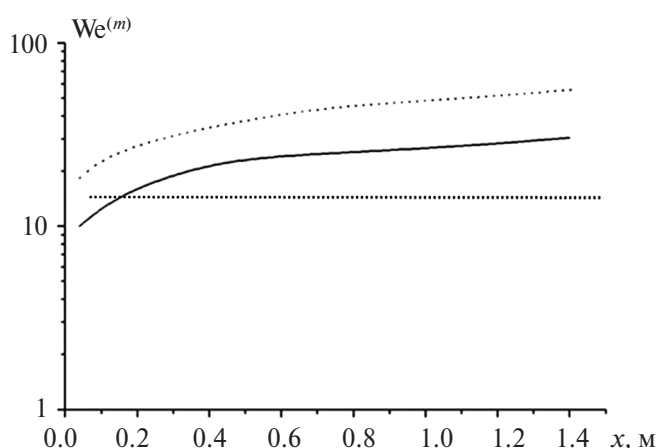


Рис. 6. Кривые максимальных значений числа Вебера в коническом канале: точечная линия — при наличии ПАВ ($\sigma = 40 \times 10^{-3}$ Н/м), сплошная — без ПАВ; горизонтальная линия — критическое значение числа Вебера.

соответствует критическому значению числа Вебера We_* .

На рис. 7 показан сравнительный анализ результатов расчета динамики волны давления в коническом канале. Из графиков давления в жидкости и радиуса пузырьков видно, что распространение волны давления в коническом канале во всех рассматриваемых случаях происходит практически без затухания. Аккумуляция энергии волны, обусловленная геометрией канала, компенсирует энергетические потери волны вследствие дробления пузырьков и гидратообразования. При этом увеличение интенсивности образования гидрата, обусловленное дроблением волной давления пузырьков газа на фрагменты, может быть реализова-

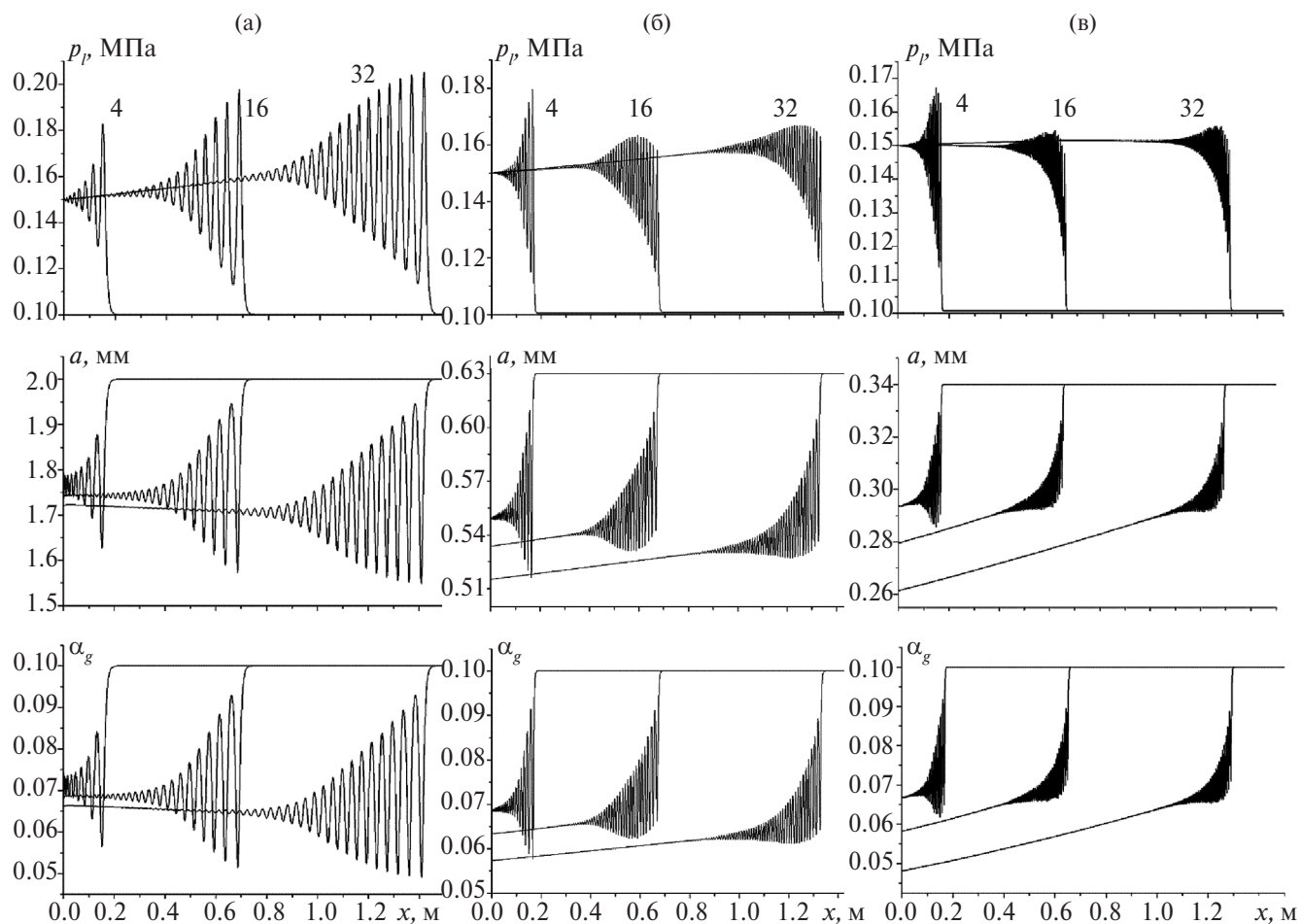


Рис. 7. Эпюры волн давления (верхний ряд), радиуса пузырька (средний ряд) и объемного газосодержания (нижний ряд) в коническом канале: (а) — без учета дробления пузырьков и при отсутствии в системе ПАВ, (б) — с учетом дробления пузырьков только из-за сужения канала, (в) — при дроблении пузырьков и добавлении в среду ПАВ; числа у кривых — моменты времени в мс.

но как изменением профиля канала, так и добавлением в пузырьковую жидкость ПАВ. Оценочные расчеты, произведенные по значениям объемного газосодержания, полученным в результатах численного эксперимента, показывают, что дробление пузырьков, обусловленное только геометрией канала без добавления ПАВ, увеличивает интенсивность гидратообразования почти в два раза. Применение ПАВ в данной системе приводит к возрастанию скорости образования гидратов за фронтом волны в коническом канале еще в 1.5 раза.

Таким образом, интенсификация гидратообразования в пузырьковой жидкости, содержащей гидратообразующий газ, посредством ударной волны возможна не только путем увеличения амплитуды воздействующей волны, но и управлением геометрией канала и добавлением в газожидкостную систему поверхностно-активных веществ, способствующих дроблению пузырьков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована динамика волны давления малой амплитуды в пузырьковой жидкости, содержащей газ фреон-12, в каналах постоянного и переменного сечений. Рассмотрено влияние геометрии канала и добавления в газожидкостную систему поверхностно-активных веществ, снижающих значение коэффициента поверхностного натяжения жидкости, на склонность пузырьков к дроблению согласно механизму неустойчивости Кельвина–Гельмгольца и, как следствие, на интенсивность гидратообразования за фронтом волны давления. Показано, что применение ПАВ и изменение профиля канала может значительно увеличить интенсивность процесса образования гидрата в пузырьковых жидкостях при воздействии волной давления, что в свою очередь позволяет использовать в подобных технологических процессах для синтеза газогидратов волновые воздействия малой амплитуды.

Работа выполнена при поддержке госзадания Минобрнауки РФ на тему «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы» (FEUR –2023–0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press, Taylor & Francis, 2008. 119 p.
2. *Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K., Hansen T.* Ice Perfection and Onset of Anomalous Preservation of Gas Hydrates // J. Phys. Chem. 2004. V. 6. P. 4917.
3. *Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B.* Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1756.
4. *Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И.* Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
5. *Хавкин А.Я.* Перспективы создания газогидратной промышленности // Вестн. РАЕН. 2010. Т. 10. № 1. С. 42.
6. *Шагапов В.Ш., Нурисламов О.Р., Хабибуллина А.Р.* Отбор газа из гидратосодержащего пласта депрессионным воздействием // Вестн. ТГУ. Матем. и мех. 2012. № 4(20). С. 119.
7. *Вахидова Л.М., Молотов С.А., Смирнова Т.С., Мирзалиев Ш.Н.* Особенности освоения газовых гидратов криолитозоны // Вестн. ПНИПУ. Геология. Нефтегаз. и горн. дело. 2013. Т. 12. № 6. С. 23.
8. *Мусакаев Н.Г., Хасанов М.К., Бородин С.Л., Бельских Д.С.* Численное исследование процесса разложения гидрата метана при закачке теплого газа в гидратонасыщенную залежь // Вестн. ТГУ. Матем. и мех. 2018. № 56. С. 88.
9. *Уразов Р.Р.* Динамика накопления и диссоциации газогидратных отложений в действующих газопроводах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тюмень: ТГУ, 2005. 121 с.
10. *Шабаров А.Б., Шишова А.В., Гашева С.С.* Влияние физико-химических свойств нефти на газогидратообразование в водонефтяных эмульсиях // Изв. вузов. Нефть и газ. 2014. № 2(104). С. 88.
11. *Молчанов Д.А., Шишова А.В., Политова С.С.* Определение глубины газогидратообразования в нефтяных скважинах с учетом режима ее работы и состава попутного газа // Вестн. ТюмГУ. Физ.-мат. моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2015. Т. 1. № 2. С. 22.
12. *Шагапов В.Ш., Галиакбарова Э.В., Хакимова З.Р.* К теории определения месторасположения гидратных отложений в газопроводах акустическим зондированием // Многофазные системы. 2019. Т. 14. № 3. С. 157.
13. *Чиглинцева А.С., Насыров А.А., Чиглинцев И.А., Лепихин С.А.* Исследование процесса гидратообразования в откачивающем трубопроводе с теплоизоляционным покрытием при отборе газа из «купола-сепаратора» // Вестн. ТГУ. Матем. и мех. 2020. № 67. С. 144.
14. *Rehder G., Brewer P.W., Peltzer E.T.* Enhanced Lifetime of Methane Bubble Streams within the Deep Ocean // Geophys. Res. Lett. 2002. № 29. P. 21.
15. *Донцов В.Е., Накоряков В.Е., Чернов А.А.* Ударные волны в воде с пузырьками фреона-12 с образованием гидрата газа // ПМТФ. 2007. Т. 48. № 3. С. 58.
16. *Донцов В.Е., Чернов А.А., Донцов Е.В.* Ударные волны и образование гидрата углекислого газа при повышенном начальном давлении в газожидкостной среде // Теплофизика и аэромеханика. 2007. Т. 14. № 1. С. 23.
17. *Шагапов В.Ш., Лепихин С.А., Чиглинцев И.А.* Распространение волн сжатия в пузырьковой жидкости // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17. № 2. С. 247.
18. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 360 с.
19. *Суров В.С.* Влияние геометрического фактора на распространение ударных волн в дисперсных средах // ТВТ. 1998. Т. 36. № 6. С. 1001.
20. *Галимзянов М.Н., Гималтдинов И.К., Лепихин С.А.* Иницирование детонационных волн в каналах переменного сечения, заполненных жидкостью с пузырьками горючего газа // ТВТ. 2010. Т. 48. № 2. С. 234.
21. *Галимзянов М.Н., Лепихин С.А., Чиглинцев И.А.* Распространение нелинейных волн в каналах переменного сечения, сопровождаемое образованием гидрата газа // Вестн. СамГУ. Естественнонауч. сер. 2012. № 3/1(94). С. 103.
22. *Агеев А.А., Волков В.А.* Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от строения молекул поверхностно-активных веществ и состава адсорбционных слоев // Вестн. Ассоциации вузов туризма и сервиса. 2008. Т. 2. № 4. С. 55.
23. *Кочурова Н.Н., Коротких О.П., Дмитриевская М.В.* Поверхностное натяжение водных растворов хлорида додециламидоэтилдиметилбензиламмония // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 5. С. 853.
24. *Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Вахитова Н.К.* Проявление сжимаемости несущей фазы при распространении волн в пузырьковой среде // ДАН СССР. 1989. Т. 304. № 35. С. 1077.
25. *Гумеров Н.А.* Автомодельный рост слоя газового гидрата, разделяющего газ и жидкость // Изв. РАН. МЖГ. 1992. № 5. С. 78.

УДК 537.2, 532.6

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ КАПЛИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ

© 2024 г. А. Б. Петрин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: a_petrin@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 19.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Рассмотрена трехмерная задача определения электрического поля заряженной проводящей осесимметричной капли, смачивающей диэлектрическую пленку, нанесенную на заземленную проводящую подложку. Обсуждается метод нахождения сингулярности электрического поля на линии смачивания и ее учет при вычислении электрического поля в трехмерной задаче. Предложен метод нахождения электрической емкости капли.

DOI: 10.31857/S0040364424050104

ВВЕДЕНИЕ

На проводящую жидкость во внешнем электрическом поле дополнительно действуют электрические силы, которые позволяют управлять смачиванием. С явлением электросмачивания связаны важные приложения, среди которых, например, интенсификация теплообмена электрическими полями в двухфазных системах [1, 2], управление каплями жидкостей в микроэлектронных устройствах [3–6], создание линз с электрически изменяемым фокусным расстоянием [7, 8], разработка управляемых напряжением переключателей [9], устройств для электрокапиллярного удаления тонких пленок [10]. Однако увеличение управляющего электрического поля до некоторого уровня приводит к развитию различного рода неустойчивостей вблизи мениска. В частности, экспериментальные исследования смачивания проводящей каплей диэлектрической пленки показывают, что с увеличением заряда капли угол смачивания уменьшается и смачивание капель поверхности улучшается. Однако при достижении некоторого заряда капли линия смачивания дестабилизируется и возникают различные нестационарные процессы — отрыв от линии смачивания мелких капель и электрические разряды на возмущениях мениска [11]. Такие явления связаны с большими электрическими полями вблизи линии смачивания. Поэтому исследование электрического поля на линии смачивания является центральным для понимания указанных явлений.

Большие электрические поля вблизи линии смачивания связаны с тем, что локально геометрически линия смачивания является местом стыка трех диэлектрических клиньев и, вообще говоря, местом сингулярности электрического поля. Сингулярности электрического поля такого рода исследовались в связи с расчетом электромагнитных полей в антенных устройствах [12–14].

В работе [15] рассматривалась задача асимптотики электрического поля вблизи линии смачивания диэлектрика проводящей жидкостью в области, где жидкость можно считать проводящим клином с углом, равным углу смачивания. Было показано, что асимптотически, несмотря на сингулярность электрического поля на линии смачивания, искажением большей части свободной поверхности жидкости под действием электрического поля можно пренебречь. На асимптотический угол смачивания сингулярность электрического поля влияния не оказывает.

Целью настоящей работы является решение практически важной задачи — нахождения электрического поля вокруг проводящей капли, расположенной на диэлектрической подложке, с учетом сингулярности электрического поля на линии смачивания. В частности, будет показано, что на свободной поверхности капли поверхностная плотность электрического заряда не является постоянной величиной и, следовательно, представления о постоянном коэффициенте поверхностного натяжения жидкости в электрическом поле являются, вообще говоря, приближением.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В настоящей работе сначала исследуется характер сингулярности электрического поля в малой окрестности линии смачивания, а затем находится трехмерное распределение электрического поля вблизи симметричной проводящей капли, смачивающей поверхность диэлектрической пленки, расположенной на проводящей заземленной подложке (геометрия задачи показана на рис. 1 сечением, проходящим через ось симметрии). Капля находится под постоянным напряжением U относительно заземленной подложки. Капля проводящая, поэтому электрическое поле внутри капли равно нулю, а свободные электрические заряды находятся только на ее поверхности ([16], гл. 5, § 9). При этом в данной работе не учитывается искажение формы поверхности капли из-за электрических сил, считая напряжение и эти силы достаточно малыми. Также считается, что электрическое поле никак не искажает плоские границы диэлектрической пленки и подложки. Кроме того, для определенности пренебрегаем влиянием силы тяжести на сферическую форму свободной поверхности капли, хотя предлагаемый общий метод применим также и для симметричной капли сложной формы.

Введем следующие обозначения: ψ — угол смачивания; h — толщина пленки; ϵ_f , ϵ_p — диэлектрические проницаемости свободного пространства и пленки соответственно. Диэлектрическая проницаемость ϵ_d проводящей подложки считается бесконечной величиной. Выбор системы координат показан на рис. 1.

СИНГУЛЯРНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ОКРЕСТНОСТИ ЛИНИИ СМАЧИВАНИЯ ПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА

Прежде чем рассматривать задачу на рис. 1, рассмотрим малую окрестность линии смачивания трехмерной капли. В этой малой окрестности линии смачивания задачу можно считать двумерной и представить эту окрестность клином мениска проводящей жидкости с углом смачивания ψ , который расположен на поверхности полупространства, заполненного диэлектриком с проницаемостью ϵ_p . При этом свободное пространство заполнено веществом с диэлектрической проницаемостью ϵ_f . Найдем характер сингулярности электрического поля на линии смачивания, рассматривая соответствующую двумерную задачу, геометрия которой показана на рис. 2.

Известно, что потенциал, удовлетворяющий уравнению Лапласа и не зависящий от координаты вдоль образующей клина, может быть

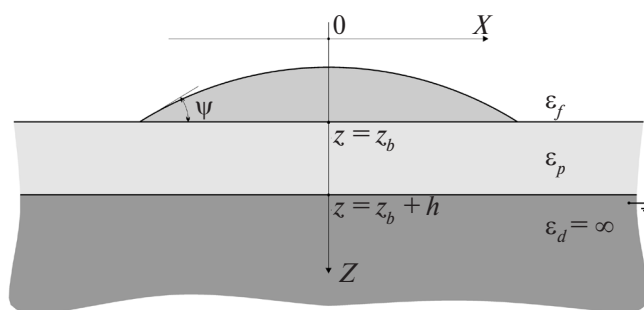


Рис. 1. Проводящая капля на диэлектрической пленке, расположенной на проводящей подложке.

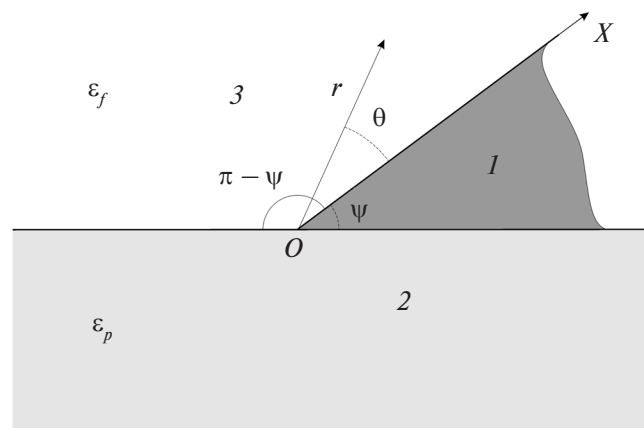


Рис. 2. Мениск проводящей жидкости (I) на плоской поверхности диэлектрика (2) с диэлектрической проницаемостью ϵ_p в окрестности линии смачивания; свободное пространство (3) имеет диэлектрическую проницаемость ϵ_f .

представлен [17] комбинацией линейно независимых решений $r^\beta \sin(\beta\theta)$ и $r^\beta \cos(\beta\theta)$, где β — константа; θ — полярный угол, отсчитываемый от оси OX (рис. 2); r — радиальная координата, отсчитываемая от начала координат O (от образующей клина). Общие решения потенциала с одинаковой асимптотикой поля в окрестности линии смачивания в свободном пространстве и диэлектрике можно представить (опуская постоянные части потенциала) в виде выражений

$$\phi_f = A_f r^\beta \sin(\beta\theta) + B_f r^\beta \cos(\beta\theta),$$

$$\phi_p = A_p r^\beta \sin(\beta\theta) + B_p r^\beta \cos(\beta\theta),$$

где A_f , B_f , A_p , B_p — константы.

Тогда на границе со стороны свободного пространства и диэлектрической полуплоскости тангенциальные и нормальные компоненты электрического поля можно записать соответственно в виде

$$E_{f,\tau} = -\frac{\partial \phi_f}{\partial r} = -\beta r^{\beta-1} (\sin(\beta\theta) A_f + \cos(\beta\theta) B_f),$$

$$E_{p,\tau} = -\frac{\partial \varphi_p}{\partial r} = -\beta r^\beta (\sin(\beta\theta)A_p + \cos(\beta\theta)B_p),$$

$$E_{f,\theta} = -\frac{\partial \varphi_f}{r\partial\theta} = -\beta r^{\beta-1} (\cos(\beta\theta)A_f - \sin(\beta\theta)B_f),$$

$$E_{p,\theta} = -\frac{\partial \varphi_p}{r\partial\theta} = -\beta r^{\beta-1} (\cos(\beta\theta)A_p - \sin(\beta\theta)B_p).$$

На этой границе (при $\theta = \theta_b = \pi - \psi$) должны быть непрерывны тангенциальные компоненты поля и нормальные компоненты электрической индукции. Тогда получаем

$$\begin{cases} \sin[\beta(\pi - \psi)]A_f + \cos[\beta(\pi - \psi)]B_f - \\ -\sin[\beta(\pi - \psi)]A_p - \cos[\beta(\pi - \psi)]B_p = 0, \\ -\varepsilon_f \cos[\beta(\pi - \psi)]A_f + \varepsilon_f \sin[\beta(\pi - \psi)]B_f + \\ +\varepsilon_p \cos[\beta(\pi - \psi)]A_p - \varepsilon_p \sin[\beta(\pi - \psi)]B_p = 0. \end{cases} \quad (1)$$

На границах проводящей жидкости, при $\theta = 0$ и $\theta = 2\pi - \psi$, тангенциальные компоненты электрического поля равны нулю, следовательно:

$$B_f = 0, \quad (2)$$

$$\sin[\beta(2\pi - \psi)]A_p + \cos[\beta(2\pi - \psi)]B_p = 0.$$

Используя уравнения (2), из (1) получаем

$$\begin{cases} \sin[\beta(\pi - \psi)]A_f - \{\sin[\beta(\pi - \psi)] - \\ -\cos[\beta(\pi - \psi)]\operatorname{tg}[\beta(2\pi - \psi)]\}A_p = 0, \\ -\varepsilon_f \cos[\beta(\pi - \psi)]A_f + \varepsilon_p \{\cos[\beta(\pi - \psi)] + \\ +\sin[\beta(\pi - \psi)]\operatorname{tg}[\beta(2\pi - \psi)]\}A_p = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Приравнявая детерминант системы уравнений (3) к нулю, после несложных преобразований находим условие существования нетривиального решения данной задачи

$$\begin{aligned} \varepsilon_p \sin[\beta(\pi - \psi)]\cos(\beta\pi) + \\ + \varepsilon_f \cos[\beta(\pi - \psi)]\sin(\beta\pi) = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Из (4) видно, что показатель степени β есть функция угла при вершине проводящего клина ψ и отношения диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_p/\varepsilon_f$.

Трансцендентное уравнение (4) решалось численно. Интерес представляют решения в интервале $0 < \beta < 1$. При этом электрическое поле имеет сингулярность $E \sim r^{\beta-1}$ с интегрируемой плотностью электрической энергии. В этом интервале решение (4) единственно. Это легко проверяется, например, графически.

Отметим, что (4) имеет счетное число решений. Решения $\beta < 0$ имеют асимптотику вблизи

образующей клина $E \sim r^{\beta-1}$. Полная энергия такого электрического поля равна бесконечности (интеграл от плотности электрической энергии, которая пропорциональна E^2 , расходится). Поэтому решения (4) при $\beta < 0$ отбрасываются как нефизичные. Решения $\beta > 1$ дают электрическое поле, которое стремится к нулю на образующей клина и стремится к бесконечности при удалении от образующей. Эти решения не описывают сингулярное асимптотическое поле и тоже отбрасываются.

Зависимость единственного решения $\beta = \beta(\psi, \varepsilon_p/\varepsilon_f)$ в интервале $0 < \beta < 1$ как функции угла смачивания ψ и отношения $\varepsilon_p/\varepsilon_f$ анализировалась в работе [18]. Было показано, что при любых углах смачивания ψ , кроме случая вырождения $\psi = \pi$, и любых отношениях $\varepsilon_p/\varepsilon_f$ электростатическое поле имеет в окрестности линии смачивания интегрируемое сингулярное решение, причем это решение единственное. В частном случае при $\psi \rightarrow 0$ показатель β при любых $\varepsilon_p/\varepsilon_f$ уменьшается и стремится к $1/2$.

Итак, для общего случая при фиксированных ψ и $\varepsilon_p/\varepsilon_f$ значение $\beta = \beta(\psi, \varepsilon_p/\varepsilon_f)$ в интервале $0 < \beta < 1$ находится однозначно. Найдем зависимость поверхностной плотности заряда σ от r на двух поверхностях проводящего клина. Учитывая, что из теоремы Гаусса на поверхности проводника нормальная составляющая поля равна $E_n = \sigma/\varepsilon_0$, получаем выражение для поверхностной плотности на грани клина при $\theta = 0$

$$\begin{aligned} \sigma_f &= \varepsilon_f \varepsilon_0 E_n = \varepsilon_f \varepsilon_0 \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_f}{\partial \theta} \right) \Big|_{\theta=0} = \\ &= \varepsilon_f \varepsilon_0 \left(-\frac{1}{r} (A_f r^\beta \beta \cos(\beta\theta) - B_f r^\beta \beta \sin(\beta\theta)) \right) \Big|_{\theta=0} = \\ &= -\varepsilon_f \varepsilon_0 \beta A_f r^{\beta-1}. \end{aligned}$$

На второй грани клина в диэлектрике (учитывая направление нормали на этой поверхности) при $\theta = 2\pi - \psi$

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \varepsilon_p \varepsilon_0 E_n = \varepsilon_p \varepsilon_0 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_p}{\partial \theta} \right) \Big|_{\theta=2\pi-\psi} = \varepsilon_p \varepsilon_0 E_n = \\ &= \varepsilon_p \varepsilon_0 \beta r^{\beta-1} (A_p \cos(\beta(2\pi - \psi)) - B_p \sin(\beta(2\pi - \psi))) \end{aligned}$$

и, учитывая, что из (2) имеем

$$\sin[\beta(2\pi - \psi)]A_p + \cos[\beta(2\pi - \psi)]B_p = 0,$$

получаем

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \varepsilon_p \varepsilon_0 \beta r^{\beta-1} A_p (\cos(\beta(2\pi - \psi)) + \\ &+ \operatorname{tg}(\beta(2\pi - \psi))\sin(\beta(2\pi - \psi))) = \frac{\varepsilon_p \varepsilon_0 \beta r^{\beta-1} A_p}{\cos(\beta(2\pi - \psi))}. \end{aligned}$$

Выражая A_p через A_f из первого уравнения системы (3), находим

$$\sigma_p = \frac{\varepsilon_p \varepsilon_0 \beta r^{\beta-1} A_p}{\cos(\beta(2\pi - \psi))} = \frac{\varepsilon_p \varepsilon_0 \beta r^{\beta-1} A_f \sin[\beta(\pi - \psi)]}{\sin[\beta(\pi - \psi)] \cos(\beta(2\pi - \psi)) - \cos[\beta(\pi - \psi)] \sin(\beta(2\pi - \psi))}.$$

Таким образом, если ввести константу $C_f = -\varepsilon_f \varepsilon_0 \beta A_f$, плотности заряда на двух гранях клина представляются формулами

$$\sigma_f = r^{\beta-1} C_f, \quad \sigma_p = g r^{\beta-1} C_f,$$

где константа g определяется выражением

$$g = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_f} \frac{\sin[\beta(\pi - \psi)]}{\cos[\beta(\pi - \psi)] \sin(\beta(2\pi - \psi)) - \sin[\beta(\pi - \psi)] \cos(\beta(2\pi - \psi))}. \quad (5)$$

ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННОГО МЕТОДА ЗЕРКАЛЬНЫХ ОТРАЖЕНИЙ

Перейдем к трехмерной осесимметричной задаче о нахождении электрического поля проводящей капли, находящейся на диэлектрической пленке, которая лежит на проводящей подложке (см. рис. 1). Обобщенный метод зеркальных отражений для задачи нахождения электрического поля от заряженного тела, расположенного рядом с плоскостной структурой, состоящей из одной пленки, был развит в работе [19]. Применим этот метод отражений к рассматриваемой задаче.

Пусть распределение зарядов на проводящей капле известно и потенциал этих зарядов в свободном пространстве перед пленкой можно представить функцией $\Phi_s(x, y, z)$. Тогда полный потенциал $\Phi_t(x, y, z)$ зарядов капли и индуцированных зарядов в свободном пространстве выражается формулой [19]

$$\begin{aligned} \Phi_t(x, y, z) &= \Phi_s(x, y, z) + \\ &+ \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_p)}{(\varepsilon_p + \varepsilon_f)} \Phi_s(x, y, 2z_b - z) + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} a(-1)^{m-1} b^{m-1} \Phi_s(x, y, 2z_b + 2mh - z), \end{aligned} \quad (6)$$

где z_b — координата передней границы пленки (см. рис. 1),

$$a = -4\varepsilon_p \varepsilon_f / (\varepsilon_p + \varepsilon_f)^2, \quad b = (\varepsilon_p - \varepsilon_f) / (\varepsilon_p + \varepsilon_f).$$

Потенциал внутри пленки $\Phi_p(x, y, z)$ при $z_b \leq z \leq (z_b + h)$ можно представить формулой [19]

$$\Phi_p(x, y, z) = \frac{2\varepsilon_f}{(\varepsilon_p + \varepsilon_f)} (\Phi_s(x, y, z) -$$

$$\begin{aligned} &- \Phi_s(x, y, 2(z_b + h) - z)) + \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_p)}{2\varepsilon_p} \times \\ &\times \sum_{m=1}^{\infty} a(-1)^{m-1} b^{m-1} [\Phi_s(x, y, 2(z_b + (m+1)h) - z) - \\ &- \Phi_s(x, y, z + 2mh)]. \end{aligned} \quad (7)$$

Итак, если заряженная проводящая капля расположена рядом с пленкой (см. рис. 1), то полный потенциал Φ_t в свободном пространстве должен удовлетворять уравнению Лапласа $\Delta \Phi_t = 0$. Кроме того, на плоской границе пленки должны быть непрерывны тангенциальные составляющие электрического поля и нормальные составляющие электрической индукции. Как было строго показано в [19], потенциал Φ_p , удовлетворяющий таким граничным условиям, в пространстве между пленкой и каплей выражается через Φ_s формулой (6), а потенциал внутри пленки Φ_p — формулой (7). При этом граничные условия на двух поверхностях пленки выполняются автоматически.

Потенциал поверхности проводящей капли должен быть постоянной величиной (обозначим его U). Тогда задача определения потенциала во всем пространстве состоит в том, чтобы найти такой потенциал $\Phi_s(x, y, z)$, при котором полный потенциал $\Phi_t(x, y, z)$, выражаемый формулой (6), удовлетворял на проводящей поверхности капли условию $\Phi_t = U$. Это можно сделать, разложив потенциал $\Phi_s(x, y, z)$ в ряд по подходящим гармоническим функциям, удовлетворяющим уравнению Лапласа, а коэффициенты разложения определить из условия $\Phi_t = U$ на эквивалентной границе проводящей капли.

Найдем указанные гармонические функции. Сначала определим поверхность проводящей капли параметрическими функциями $r = r(s)$ и

$z = z(s)$, где $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ — расстояние от точки на поверхности капли с координатами (x, y, z) до оси Z ; s — длина дуги образующей, отсчитываемой от точки капли на оси Z , ближайшей к пленке. Полную длину дуги образующей обозначим $S_{\max}$ (рис. 3).

Поле снаружи проводящей капли определяется зарядом, распределенным по поверхности. Пусть поверхностная плотность заряда определяется функцией $\sigma = \sigma(s)$. Найдем потенциал капли (по заданному распределению $\sigma = \sigma(s)$) в предположении, что капля расположена в безграничном свободном пространстве, а пленки с подложкой рядом нет. Рассмотрим кольцо толщиной ds и радиусом $r_s(s)$ на поверхности капли. Кольцо в силу осевой симметрии задачи равномерно заряжено, причем полный заряд кольца равен $dq = 2\pi r_s(s)\sigma(s)ds$. Электростатическое поле равномерно заряженного кольца определяется с помощью закона Кулона и принципа суперпозиции. Результат вычисления потенциала кольца в точке с координатами (r, z) можно выразить в системе СИ через полный эллиптический интеграл первого рода [20]:

$$d\varphi = \frac{dq}{2\pi^2 \epsilon_f \epsilon_0} \frac{K(\tau)}{\sqrt{(r+r_s(s))^2 + (z-z_s(s))^2}},$$

$$\tau = 2\sqrt{rr_s(s)} / \sqrt{(r+r_s(s))^2 + (z-z_s(s))^2},$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; $K(\tau) = \int_0^{\pi/2} (1 - \tau^2 \sin^2 \zeta)^{-1/2} d\zeta$ — полный эллиптический интеграл первого рода, который можно выразить через гипергеометрическую функцию Гаусса по формуле $K(\tau) = (\pi/2)F(1/2, 1/2, 1, \tau^2)$ [21].

Тогда полный трехмерный потенциал в точке (x, y, z) снаружи капли, заряженной с поверхностной плотностью $\sigma(s)$, определяется интегралом

$$\Phi_s(x, y, z) = \frac{1}{\pi \epsilon_f \epsilon_0} \int_0^{S_{\max}} \frac{\sigma(s)r_s(s)ds}{\sqrt{(r+r_s(s))^2 + (z-z_s(s))^2}} \times$$

$$\times K\left(\frac{2\sqrt{rr_s(s)}}{\sqrt{(r+r_s(s))^2 + (z-z_s(s))^2}}\right). \quad (8)$$

Далее определяются гармонические функции для представления искомого потенциала $\Phi_s(x, y, z)$. Плотность заряда $\sigma(s)$ раскладывается по подходящим функциям, которые для разложения искомого потенциала определяют гармонические функции интегралами типа (8).

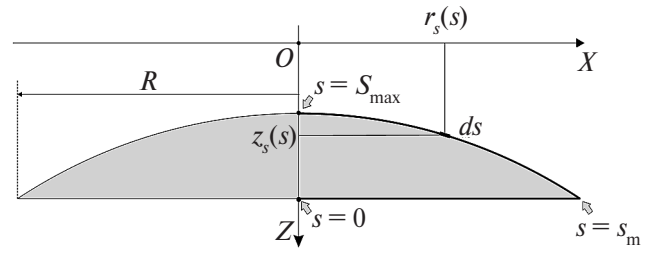


Рис. 3. Параметризация поверхности симметричной капли.

Имея в виду общность дальнейшего изложения, перейдем к безразмерным величинам. Введем безразмерные координаты $\tilde{x} = x/R$, $\tilde{y} = y/R$, $\tilde{z} = z/R$, где R — радиус капли (радиус линии смачивания). Аналогично, введем безразмерную длину дуги $\tilde{s} = s/R$ и безразмерный потенциал $\tilde{\Phi}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \Phi/U$, а также безразмерную плотность заряда $\tilde{\sigma} = (R/\epsilon_0 U)\sigma$. Тогда граничное условие на поверхности проводящей капли записывается в виде $\tilde{\Phi}_t = 1$, а безразмерный потенциал $\tilde{\Phi}_s$ выражается формулой

$$\tilde{\Phi}_s(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \frac{1}{\pi \epsilon_f} \int_0^{\tilde{S}_{\max}} \frac{\tilde{\sigma}(\tilde{s})\tilde{r}_s(\tilde{s})d\tilde{s}}{\sqrt{(\tilde{r} + \tilde{r}_s(\tilde{s}))^2 + (\tilde{z} - \tilde{z}_s(\tilde{s}))^2}} \times$$

$$\times K\left(\frac{2\sqrt{\tilde{r}\tilde{r}_s(\tilde{s})}}{\sqrt{(\tilde{r} + \tilde{r}_s(\tilde{s}))^2 + (\tilde{z} - \tilde{z}_s(\tilde{s}))^2}}\right),$$

причем формулы (6) и (7) переходят в аналогичные для безразмерных потенциалов с заменой размерных величин на безразмерные.

В рассматриваемом осесимметричном случае (см. рис. 1) для выполнения граничного условия $\tilde{\Phi}_t = 1$ на поверхности проводящей капли достаточно удовлетворить его на линии пересечения поверхности капли с любой плоскостью симметрии (см. рис. 3), проходящей через ось Z (удовлетворить условию $\tilde{\Phi}_t = 1$ на образующей поверхности вращения). В качестве такой плоскости выберем плоскость $(\tilde{x}, \tilde{z})$ при $\tilde{y} = 0$. Более того, достаточно удовлетворить граничному условию $\tilde{\Phi}_t(\tilde{x}, 0, \tilde{z}) = 1$ только на границе пересечения полуплоскости $\tilde{y} = 0$ при $\tilde{x} \geq 0$ и поверхности капли.

Разложим плотность заряда $\tilde{\sigma}(\tilde{s})$ следующим образом:

$$\tilde{\sigma}(\tilde{s}) = \sum_{k=1}^N A_k \cos((k-1)\pi\tilde{s}/\tilde{S}_{\max}) + A_{N+1}\chi(\tilde{s}), \quad (9)$$

где A_k , A_{N+1} — постоянные коэффициенты разложения, а функция $\chi(\tilde{s})$ при заданном на рис. 3 направлении отсчета $\tilde{s}$ определяется следующим выражением:

$$\chi(\tilde{s}) = \begin{cases} (\tilde{s} - \tilde{s}_m)^{\beta(\psi, \varepsilon_p/\varepsilon_f)-1}, & \tilde{s} > \tilde{s}_m, \\ g(\tilde{s}_m - \tilde{s})^{\beta(\psi, \varepsilon_p/\varepsilon_f)-1}, & \tilde{s} < \tilde{s}_m. \end{cases}$$

Здесь $\beta(\psi, \varepsilon_p/\varepsilon_f)$ – корень уравнения (4) из интервала $0 < \beta < 1$ при заданном угле смачивания ψ и отношении $\varepsilon_p/\varepsilon_f$; $\tilde{s}_m = 1$ – длина дуги образующей в безразмерных единицах, соответствующей точке пересечения образующей с линией смачивания. Константа g в выражении для $\chi(\tilde{s})$ определяется формулой (5) для заданных ψ и $\varepsilon_p/\varepsilon_f$. Таким образом, последний член разложения (9) позволяет правильно учесть сингулярность электрического поля (и по теореме Гаусса – поверхностной плотности заряда) на линии смачивания.

Тогда потенциал снаружи тела $\tilde{\Phi}_s$ можно представить следующим разложением по $(N+1)$ -й гармонической функции:

$$\tilde{\Phi}_s(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \sum_{k=1}^N A_k \tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z}) + A_{N+1} \tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z}),$$

где при $k = 1, \dots, N$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathfrak{F}}_k(\tilde{r}, \tilde{z}) &= \frac{1}{\pi \varepsilon_f} \int_0^{\tilde{s}_{\max}} \cos\left(\frac{(k-1)\pi \tilde{s}}{\tilde{s}_{\max}}\right) \times \\ &\times \frac{\tilde{r}_s(\tilde{s}) d\tilde{s}}{\sqrt{(\tilde{r} + \tilde{r}_s(\tilde{s}))^2 + (\tilde{z} - \tilde{z}_s(\tilde{s}))^2}} \times \\ &\times K\left(\frac{2\sqrt{\tilde{r}\tilde{r}_s(\tilde{s})}}{\sqrt{(\tilde{r} + \tilde{r}_s(\tilde{s}))^2 + (\tilde{z} - \tilde{z}_s(\tilde{s}))^2}}\right), \\ \tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\tilde{r}, \tilde{z}) &= \frac{1}{\pi \varepsilon_f} \int_0^{\tilde{s}_{\max}} \frac{\chi(\tilde{s}) \tilde{r}_s(\tilde{s}) d\tilde{s}}{\sqrt{(\tilde{r} + \tilde{r}_s(\tilde{s}))^2 + (\tilde{z} - \tilde{z}_s(\tilde{s}))^2}} \times \\ &\times K\left(\frac{2\sqrt{\tilde{r}\tilde{r}_s(\tilde{s})}}{\sqrt{(\tilde{r} + \tilde{r}_s(\tilde{s}))^2 + (\tilde{z} - \tilde{z}_s(\tilde{s}))^2}}\right). \end{aligned}$$

Тогда полный потенциал $\tilde{\Phi}_i$ в среде с ε_f (в свободном пространстве вне капли и пленки) можно представить, учитывая (6), в виде разложения

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_i(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) &= \sum_{k=1}^N A_k \left\{ \tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z}) + \right. \\ &+ \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_p)}{(\varepsilon_p + \varepsilon_f)} \tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2\tilde{z}_b - \tilde{z}) + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} a(-1)^{m-1} b^{m-1} \tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2\tilde{z}_b + 2m\tilde{h} - \tilde{z}) \Big\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ A_{N+1} \left\{ \tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z}) + \right. \\ &+ \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_p)}{(\varepsilon_p + \varepsilon_f)} \tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2\tilde{z}_b - \tilde{z}) + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} a(-1)^{m-1} b^{m-1} \tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2\tilde{z}_b + 2m\tilde{h} - \tilde{z}) \Big\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Полный потенциал в пленке, учитывая (7), запишем в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_p(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) &= \\ &= \sum_{k=1}^N A_k \left\{ \frac{2\varepsilon_f}{(\varepsilon_p + \varepsilon_f)} \left[\tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z}) - \right. \right. \\ &- \tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2(\tilde{z}_b + \tilde{h}) - \tilde{z}) \Big] + \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_p)}{2\varepsilon_p} \times \\ &\times \sum_{m=1}^{\infty} a(-1)^{m-1} b^{m-1} \left[\tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \right. \\ &2(\tilde{z}_b + (m+1)\tilde{h}) - \tilde{z}) - \tilde{\mathfrak{F}}_k(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z} + 2m\tilde{h}) \Big] \Big\} + \\ &+ A_{N+1} \left\{ \frac{2\varepsilon_f}{(\varepsilon_p + \varepsilon_f)} \left[\tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z}) - \right. \right. \\ &- \tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2(\tilde{z}_b + \tilde{h}) - \tilde{z}) \Big] + \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_p)}{2\varepsilon_p} \times \\ &\times \sum_{m=1}^{\infty} a(-1)^{m-1} b^{m-1} \left[\tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \right. \\ &2(\tilde{z}_b + (m+1)\tilde{h}) - \tilde{z}) - \tilde{\mathfrak{F}}_{N+1}(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z} + 2m\tilde{h}) \Big] \Big\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Чтобы решить задачу нахождения электрического поля от рассматриваемой проводящей капли с заданным потенциалом, необходимо определить $N+1$ коэффициентов A_i из граничного условия для полного потенциала $\tilde{\Phi}_i = 1$ на поверхности капли.

Это условие можно удовлетворить приближенно методом коллокаций [22]. Например, можно записать это уравнение для равномерно распределенных $N+1$ точек дуги образующей капли при $\tilde{y} = 0$ и $\tilde{x} > 0$. Решая полученную систему из $N+1$ линейных алгебраических уравнений с $N+1$ неизвестными, можно найти коэффициенты разложения A_i . Тогда по формулам (10), (11) получим распределения полного потенциала в свободном пространстве и пленке соответственно. Однако при таком подходе возникают трудности с интегрированием при на-

хождении гармоник разложения $\mathfrak{F}_k(\tilde{r}, \tilde{z})$ в точках коллокации. Это связано с тем, что при $(r, z) \rightarrow (r_s(s), z_s(s))$ у подынтегральных выражений в формулах для $\mathfrak{F}_k(\tilde{r}, \tilde{z})$ возникает особенность.

Чтобы преодолеть эти трудности, в данной работе используется метод, аналогичный методу из [23, 24]. Суть этого метода заключается в смещении точек коллокации с поверхности капли на малое расстояние по нормали в сторону свободного пространства (рис. 4).

Рассмотрим на образующей капли $N+1$ равномерно расположенные точки, соответствующие $\tilde{s}_i = (i-1)\tilde{S}_{\max}/N$, где $i = 1, 2, \dots, N+1$. В i -й точке безразмерная плотность заряда равна значению $\tilde{\sigma}(\tilde{s}_i)$, вычисляемому по формуле (9). В этой точке нормальная компонента электрического поля равна $\tilde{E}_n = \tilde{\sigma}(\tilde{s}_i)/\varepsilon_f$, что следует из граничных условий на поверхности проводника. Тогда потенциал в точке P_i , смещенной на малое расстояние δ по нормали к поверхности, приближенно равен потенциалу поверхности без $\delta(\tilde{\sigma}(\tilde{s}_i)/\varepsilon_f)$, т.е. $\tilde{\Phi}_i(P_i) \approx 1 - \delta(\tilde{\sigma}(\tilde{s}_i)/\varepsilon_f)$. С другой стороны, потенциал $\tilde{\Phi}_i(P_i)$ можно вычислить по формуле (10), учитывая, что

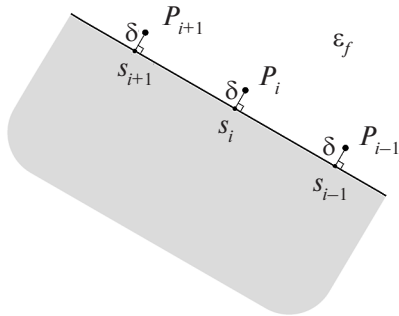


Рис. 4. Расположение точек коллокации P_i относительно поверхности капли.

$\tilde{\Phi}_i(P_i) = \tilde{\Phi}_i(x_{P_i}, y_{P_i}, z_{P_i})$. В итоге получаем следующие $N+1$ уравнений в $N+1$ точках коллокации P_i :

$$\sum_{k=1}^{N+1} A_k \mathfrak{P}_k(x_{P_i}, y_{P_i}, z_{P_i}) \approx 1 - \delta(\tilde{\sigma}(\tilde{s}_i)/\varepsilon_f), \quad (12)$$

где $i = 1, 2, \dots, N+1$,

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}_k(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) &= \mathfrak{F}_k\left(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, \tilde{z}\right) + \\ &+ \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_p)}{(\varepsilon_p + \varepsilon_f)} \mathfrak{F}_k\left(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2\tilde{z}_b - \tilde{z}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} a(-1)^{m-1} b^{m-1} \mathfrak{F}_k\left(\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}, 2\tilde{z}_b + 2m\tilde{h} - \tilde{z}\right). \end{aligned}$$

Подставляя (9) в (12), получаем окончательно систему $N+1$ уравнений относительно коэффициентов разложения

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N A_k \left\{ \mathfrak{P}_k(x_{P_i}, y_{P_i}, z_{P_i}) + \frac{\delta}{\varepsilon_f} \cos\left(\frac{(k-1)\pi\tilde{s}_i}{\tilde{S}_{\max}}\right) \right\} + \\ + A_{N+1} \left\{ \mathfrak{P}_{N+1}(x_{P_i}, y_{P_i}, z_{P_i}) + \frac{\delta}{\varepsilon_f} \chi(\tilde{s}_i) \right\} \approx 1, \end{aligned} \quad (13)$$

где $i = 1, 2, \dots, N+1$.

Решая систему уравнений (13), можно найти распределение безразмерного потенциала в нормированных координатах снаружи капли и в диэлектрической пленке по известным значениям A_k и формулам (10), (11).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

В качестве примера применения предложенного метода рассмотрена задача вычисления электрического поля от заряженной капли с единичным безразмерным радиусом ли-

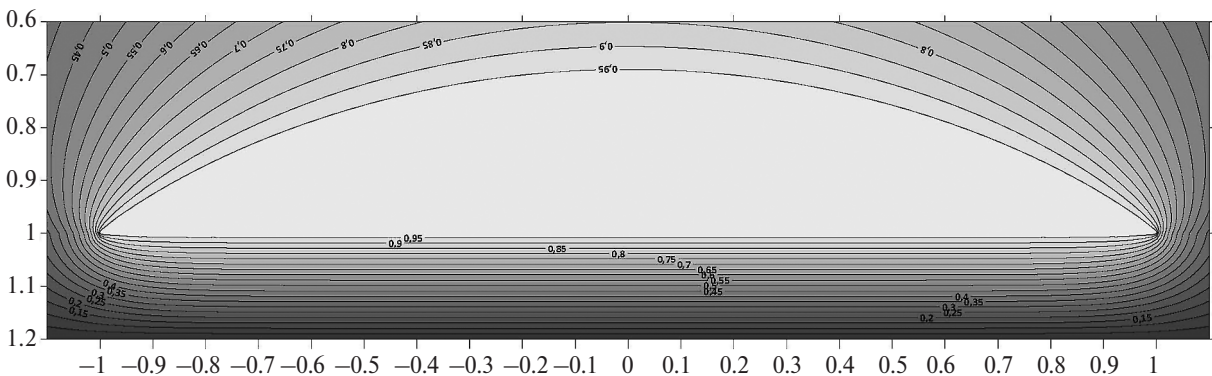


Рис. 5. Распределение нормированного потенциала $\tilde{\Phi}_i$ вокруг капли в плоскости $(\tilde{x}, \tilde{z})$ при $\tilde{y} = 0$ (см. рис. 1) и $\tilde{h} = 0.2$, $\varepsilon_p = 4$, $\varepsilon_f = 1$.

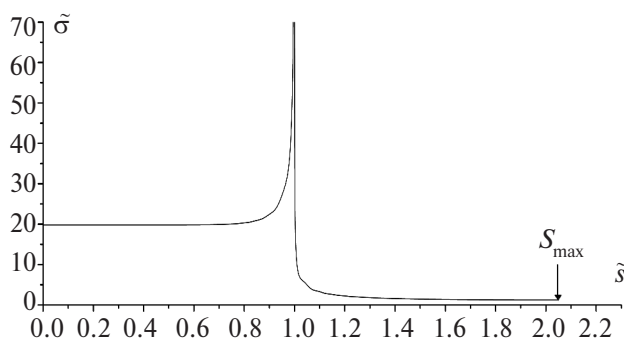


Рис. 6. Безразмерная поверхностная плотность заряда $\tilde{\sigma}$ как функция $\tilde{s}$ (распределение вдоль образующей).

нии смачивания. Капля находится в свободном пространстве с относительной проницаемостью $\varepsilon_f = 1$ и смачивает диэлектрическую пленку с проницаемостью $\varepsilon_p = 4$ и толщиной $\tilde{h} = 0.2$. Угол смачивания $\psi = 30^\circ$. Показатель сингулярности β на линии смачивания найден из уравнения (4) и составляет $\beta(\psi, \varepsilon_p/\varepsilon_f) = 0.5174527$. Общее количество гармонических функций, по которым производилось разложение потенциалов, равно $N+1 = 60$. Смещение точек коллокации выбрано равным $\tilde{\delta} = 0.0001$. Между каплей и пленкой оставался зазор с $\varepsilon_f = 1$, равный $\tilde{\delta}$, чтобы точки коллокации не попадали внутрь пленки. Результат расчета полного безразмерного потенциала представлен на рис. 5.

На рис. 6 показана найденная зависимость безразмерной плотности заряда $\tilde{\sigma}$ от $\tilde{s}$. Видна сингулярность плотности заряда на линии смачивания при $\tilde{s} = 1$. Полный размерный заряд капли может быть найден интегрированием σ по поверхности капли

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{S_{\max}} 2\pi r_s(s) \sigma(s) ds = \\ &= \int_0^{\tilde{s}_{\max}} 2\pi R \tilde{r}_s(\tilde{s}) \frac{\varepsilon_0 U}{R} \tilde{\sigma}(\tilde{s}) R d\tilde{s} = \\ &= \varepsilon_0 U R \int_0^{\tilde{s}_{\max}} 2\pi \tilde{r}_s(\tilde{s}) \tilde{\sigma}(\tilde{s}) d\tilde{s} = \varepsilon_0 U R \tilde{Q}. \end{aligned}$$

Здесь введен безразмерный заряд

$$\tilde{Q} = \int_0^{\tilde{s}_{\max}} 2\pi \tilde{r}_s(\tilde{s}) \tilde{\sigma}(\tilde{s}) d\tilde{s},$$

который для рассматриваемой конкретной задачи получился равным 82.0. Тогда размерная емкость рассматриваемой (в Φ) капли с линией смачивания радиусом R соответствует

$$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_0 R \tilde{Q} \approx 82.0 \varepsilon_0 R \approx 725 \times 10^{-12} R.$$

Из вывода полученных уравнений видно, что распределение полного безразмерного потенциала $\tilde{\Phi}$, показанное на рис.5, не меняется, если диэлектрические проницаемости ε_f и ε_p изменяются в k раз (при этом $\varepsilon_p/\varepsilon_f = \text{const}$). Также ясно, что распределение $\tilde{\Phi}$ одинаково для подобных геометрий. Размерная емкость пропорциональна характерному размеру задачи R и коэффициенту k .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена задача нахождения электрического поля в пространстве вокруг трехмерной заряженной проводящей капли при условии, что поле мало и электрические силы не изменяют формы капли, пленки и проводящей подложки. Однако полученные результаты позволяют сделать вывод о том, как распределены электрические силы, действующие на каплю, и как качественно изменится свободная поверхность капли в сильных полях.

Важно, что электрические силы не изменяют угол смачивания в бесконечно малой окрестности угла смачивания, несмотря на стремление поверхностной плотности заряда к бесконечности. Это связано с тем, что электрические силы действуют по нормали к проводящей поверхности и не влияют на баланс сил поверхностного натяжения на линии смачивания. Этот вопрос также обсуждался в [15].

Большие значения поверхностной плотности заряда на свободной поверхности капли наблюдаются на расстоянии менее приблизительно $0.02R$ от линии смачивания, поэтому и кривизна поверхности капли изменяется существенным образом только в этом тонком слое вблизи этой линии. Вне этого слоя во многих случаях можно считать, что поверхностная плотность заряда на свободной поверхности практически постоянная или настолько мала, что ею можно пренебречь. Это значит, что при данных условиях на большей части поверхности капли можно считать кривизну постоянной величиной и определять экспериментально «угол смачивания» именно в этой области поверхности, достаточно далеко от линии смачивания, и утверждать, что «электрическое поле уменьшает угол смачивания» [11, 25, 26].

Подход настоящей работы без труда можно применить к задаче нахождения поля вокруг проводящей нанокapли, которая возникает при исследовании рассеяния полей в нанооптике в квазистатическом приближении.

Развитые методы являются важным шагом в задачах исследования изменения формы капли в сильном электрическом поле и анализе неустой-

чивостей поверхности капли в электрическом поле. Эти вопросы будут рассмотрены в следующих работах.

Наконец, хотелось бы напомнить об аналогии между задачами электростатики и стационарной [19] и нестационарной [27] теплопроводности, которая позволяет применять методы данной работы к таким задачам.

Автор благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones T.B. Electrohydrodynamically Enhanced Heat Transfer in Liquids—A Review // *Adv. Heat Transfer*. 1978. V. 14. P. 107.
2. Allen P.H.G., Karayiannis T.G. Electrohydrodynamic Enhancement of Heat Transfer and Fluid Flow // *Hear Recovery Systems & CHP*. 1995. V. 15. № 5. P. 389.
3. Hoshino K., Tritayprasert S., Matsumoto K., Shimoyama I. Electrowetting Based Picoliter Liquid Actuation in a Glass Tube Microinjector // *Sens. Actuators, A*. 2004. V. 114. P. 473.
4. Belaubre P., Guirardel M., Leberre V. et al. Cantilever-Based Microsystem for Contact and Non-Contact Deposition of Picoliter Biological Samples // *Sens. Actuators, A*. 2004. V. 110. P. 130.
5. Paratore F., Bacheva V., Bercovici M. et al. Reconfigurable Microfluidics // *Nat. Rev. Chem*. 2022. V. 6. P. 70.
6. Zeng Y., Li S., Chong Z. et al. Reconfigurable Liquid Devices from Liquid Building Blocks // *Nat. Chem. Eng*. 2024. V. 1. P. 149.
7. Berge B., Peseux J. Variable Focal Lens Controlled by an External Voltage: an Application of Electrowetting // *Eur. Phys. J. E*. 2000. V. 3. P. 159.
8. Mishra K., Narayanan A., Mugele F. Design and Wavefront Characterization of an Electrically Tunable Aspherical Optofluidic Lens // *Opt. Express*. 2019. V. 27. P. 17601.
9. Huh D., Tkaczyk A.H., Bahng J.H. et al. Reversible Switching of High-Speed Air—Liquid Two-phase Flows Using Electrowetting-Assisted Flow-pattern Change // *J. Am. Chem. Soc*. 2003. V. 125. P. 14678.
10. Li P., Huang X., Zhao Y.P. Electro-capillary Peeling of Thin Films // *Nat. Commun*. 2023. V. 14. P. 6150.
11. Vallet M., Vallade M., Berge B. Limiting Phenomena for the Spreading of Water on Polymer Films by Electrowetting // *Eur. Phys. J. B*. 1999. V. 11. P. 583.
12. Hurd R.A. The Edge Condition in Electromagnetics // *IEEE Trans. Antennas Propag*. 1976. V. 24. № 1. P. 70.
13. Van Bladen J. Field Singularities at Metal-Dielectric Wedges // *IEEE Trans. Antennas Propag*. 1985. V. 33. № 4. P. 450.
14. Brooke G.H., Kharadly M.M.Z. Field Behavior near Anisotropic and Multidielectric Edges // *IEEE Trans. Antennas Propag*. 1977. V. 25. № 7. P. 571.
15. Петрин А.Б. Об особенности электрического поля на линии смачивания диэлектрической поверхности // *ТВТ*. 2008. Т. 46. №1. С. 23.
16. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. Электричество и магнетизм. М.: Мир, 1965.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
18. Петрин А.Б. Особенность электрического поля на линии смачивания диэлектрической поверхности // *ТВТ*. 2011. Т. 49. №1. С. 23.
19. Петрин А.Б. Развитие и обобщение метода отражений в задачах электростатики и теплопроводности плоскостных сред // *ЖТФ*. 2023. Т. 93. № 3. С. 318.
20. Силады М. Электронная и ионная оптика. М.: Мир, 1990.
21. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики. М.: Наука, 1984.
22. Миллер Е., Поджо А., Беннетт К.и др. Численные методы теории дифракции. Сб. ст. Математика. Вып.29. Пер. с англ. М.: Мир, 1982.
23. Петрин А.Б. Термополевая эмиссия электронов из металлических острий конической формы // *ТВТ*. 2010. Т. 48. № 3. С. 323.
24. Петрин А.Б. О термополевой эмиссии электронов из металлических острий // *Физика плазмы*. 2010. Т. 36. № 7. С. 671.
25. Mugele F. Droplet Motion Electrically Controlled // *Nature*. 2019. V. 572. P. 445.
26. Li J., Ha N.S., Liu T. et al. Ionic-surfactant-mediated Electro-dewetting for Digital Microfluidics // *Nature*. 2019. V. 572. P. 507.
27. Петрин А.Б. Развитие методов решения задач нестационарной теплопроводности плоскостных сред // *Успехи прикладной физики*. 2023. Т. 11. № 2. С. 93.

УДК 532.546:537.868

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ В ПЛАСТЕ ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ СКВАЖИНЕ

© 2024 г. А. Я. Давлетбаев*, Л. А. Ковалева**, З. С. Мухаметова***

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

*E-mail: DavletbaevAY@rambler.ru

**E-mail: liana-kovaleva@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Представлены результаты численного моделирования добычи высоковязкой жидкости из низкопроницаемого пласта к вертикальной скважине при высокочастотном электромагнитном воздействии. В задаче учитывается эффект нелинейной фильтрации жидкости в продуктивном пласте с помощью зависимости коэффициента эффективной проницаемости от градиента давления. Определено влияние электромагнитного воздействия на величину притока жидкости к скважине, значений предельного градиента давления, мощности излучателя электромагнитных волн, перепада давления между скважиной и пластом на динамику величины притока жидкости и изменение температуры в скважине.

DOI: 10.31857/S0040364424050116

ВВЕДЕНИЕ

Высокая вязкость нефти значительно ухудшает фильтрацию флюида в пласте и приводит к низким дебитам скважины. Добыча высоковязкой нефти из продуктивных пластов может осуществляться с отклонением от линейного закона фильтрации Дарси [1–3]. Лабораторные фильтрационные исследования кернов с проницаемостью менее 0.001 мкм² свидетельствуют о наличии нелинейной фильтрации в низкопроницаемых пластах [4–12]. В работе [6] показано, что эффективная проницаемость коллектора при фильтрации нефти может уменьшаться на несколько порядков и существенно снижаться при градиентах давления менее 0.5 МПа/м. По результатам этих лабораторных исследований предложены аппроксимирующие зависимости эффективной проницаемости от градиента давления [8]. Кроме того, при моделировании в гидродинамическом симуляторе «РН-КИМ» исследовано влияние нелинейной фильтрации на темпы падения величины притока жидкости в скважинах [9] и рассчитаны эффективные радиусы дренирования вокруг добывающих скважин [10]. Влияние нелинейной фильтрации на рас-

пределение давления в пласте и динамику величины притока жидкости в скважине представлено в [10–13].

Залежи высоковязких, битумных нефтей или нефтематеринских пород характеризуются низкой подвижностью флюида, поэтому при моделировании добычи жидкости из таких пластов необходимо учитывать эффект нелинейной фильтрации [1–13]. В случае фильтрации высоковязких жидкостей важно повысить подвижность пластовой системы, что обычно достигается с помощью тепловых методов. В данной работе изучается процесс добычи жидкости из продуктивного пласта с низкой подвижностью к вертикальной скважине при тепловом воздействии, созданном применением высокочастотного (ВЧ) электромагнитного (ЭМ) излучения [14–17]. Преимущество ВЧЭМ-воздействия на пласт в сравнении с другими термическими методами связано с возникновением в продуктивном пласте объемных источников тепла и большим радиусом теплового воздействия.

Целью работы является исследование процессов тепломассопереноса в низкопроницаемом пласте с учетом нелинейной фильтрации

при добыче высоковязкой нефти с использованием высокочастотного электромагнитного воздействия.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматривается процесс добычи высоковязкой жидкости к вертикальной скважине при воздействии ВЧЭМ-поля на околоскважинную зону продуктивного пласта. Неизотермическая фильтрация высоковязкой нефти в анизотропном пласте с замкнутыми границами описывается уравнением пьезопроводности с учетом термического расширения, изменения вязкости жидкости от температуры [17] и зависимости эффективной проницаемости от градиента давления [2], а также уравнением конвективной теплопроводности с учетом адиабатического эффекта [18] при задании плотностей распределения источников тепла в пласте за счет диссипации энергии электромагнитного излучения [13, 19–22]:

$$\Phi_m \beta_{mt} \left(\frac{\partial P_m}{\partial t} - \frac{\delta_o}{\beta_o} \frac{\partial T_m}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_{mx}}{\mu_o} a(G) \frac{\partial P_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{k_{my}}{\mu_o} a(G) \frac{\partial P_m}{\partial y} \right), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{mt} \frac{\partial T_m}{\partial t} - \Phi_m \eta_o \rho_o c_o \frac{\partial P_m}{\partial t} = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{mtx} \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{mty} \frac{\partial T_m}{\partial y} \right) - \\ - \rho_o c_o \left(v_{mx} \frac{\partial T_m}{\partial x} + v_{my} \frac{\partial T_m}{\partial y} \right) + f^{(E)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $a(G)$ – безразмерный коэффициент, учитывающий нелинейную фильтрацию [2]; Φ_m , k_{mx} , k_{my} – пористость и проницаемость анизотропного продуктивного пласта; β_{mt} – общая сжимаемость системы в пласте; ρ_o – плотность нефти; c_o – удельная теплоемкость нефти; δ_o – коэффициент термического расширения нефти; η_o – показатель адиабаты нефти; α_{mt} , λ_{mtx} , λ_{mty} – объемная теплоемкость и теплопроводность в анизотропном пласте; $f^{(E)}$ – плотность источников тепла; P_m , T_m – давление и температура в пласте; нижние индексы: m – пласт (матрица); o – нефть; t – общий параметр системы; x , y – оси координат x и y .

Проявление нелинейной фильтрации жидкости в пласте учитывается в зависимости коэффициента эффективной проницаемости от градиента давления [2]:

$$a(G) = 1 - \frac{G_i}{G} \left(1 - \exp \left(-\frac{G_i}{G} \right) \right), \quad (3)$$

где $G = \left| \frac{\partial P_m}{\partial x} \right|$ – градиент давления, G_i – начальный (предельный) градиент давления.

При выводе уравнений (1), (2) учитывалось, что скорость фильтрации жидкости в продуктивном пласте описывается модифицированным законом Дарси

$$v_{mx} = \frac{k_{mx}}{\mu_o} a(G) \frac{\partial P_m}{\partial x}, \quad v_{my} = \frac{k_{my}}{\mu_o} a(G) \frac{\partial P_m}{\partial y}. \quad (4)$$

Вязкость нефти зависит от температуры и описывается выражением [21, 23, 24]

$$\mu_o = \mu_{oi} \exp(-\gamma_o(T - T_i)), \quad (5)$$

где μ_{oi} – вязкость жидкости при начальной температуре T_i ; γ_o – коэффициент, учитывающий влияние температуры на вязкость пластовой жидкости; T_i – начальная пластовая температура.

Благодаря энергетическому взаимодействию ЭМ-волн с пластовой жидкостью и пластом в околоскважинной области возникают источники тепла, описываемые выражением [19]

$$f^{(E)} = 2J\alpha_d \frac{r_d}{r} \exp(-2\alpha_d(r - r_d)). \quad (6)$$

Здесь $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ – цилиндрическая координата, r_d – радиус излучателя, α_d – коэффициент затухания электромагнитных волн, $J = N_e / S_d$ – интенсивность излучателя ЭМ-волн, N_g и N_e – мощность генератора и излучателя ЭМ-волн [25]; индексы: w – скважина, d – затухание ЭМ-волн, g – генератор электромагнитных волн, e – излучатель электромагнитных волн, i – начальное значение.

В данной работе учитывается ВЧЭМ-воздействие, сопровождающееся возникновением тепловых источников тепла только в нефтенасыщенной продуктивной части пласта, а в окружающих непродуктивных породах поглощения ВЧЭМ-волн практически не происходит. Термическое воздействие на пласт может быть реализовано путем спуска в интервал продуктивного пласта системы с ВЧ-генератором [26] и передачи ВЧ-энергии от наземного генератора к забойному излучателю по коаксиальной системе насосно-компрессорных труб и обсадной колонны скважины [20]. При этом часть ствола скважины в интервале продуктивного пласта может состоять из полимерных труб или ствол скважины может быть не обсажен металлическими трубами в интервале пласта [20, 27, 28]. Предполагается, что генератор вместе с закрепленной антенной-излучателем спущен в забой скважины, а излучатель находится на уровне продуктивного пласта, поэтому потерями в системе «генератор–излучатель» можно прене-

брежь, и мощность излучателя равна мощности генератора ЭМ-волн $N_e = N_g$.

При моделировании добычи с одновременным ВЧЭМ-воздействием показано, что адиабатическим эффектом можно пренебречь [29], поэтому полагается $\eta_o = 0$. В большинстве случаев продуктивные пласты анизотропные, но для упрощения задачи фильтрационные и теплофизические свойства во всех направлениях распространения считаются одинаковыми: $k_{m_x} = k_{m_y} = k_m$ и $\lambda_{m_{tx}} = \lambda_{m_{ty}} = \lambda_{m_t}$. В данной задаче полагается, что вертикальная теплопроводность существенно меньше горизонтальной, а вклад кондуктивной вертикальной передачи тепла в окружающие породы во много раз меньше конвективного переноса и потока тепла из-за возникновения объемных тепловых источников при ЭМ-воздействии в нефтенасыщенном продуктивном пласте [14]. Теплопотери в окружающие породы не учитывались.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ И ЭТАПЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ

В начальный момент времени до запуска скважины и начала теплового воздействия в системе «скважина — продуктивный пласт» заданы постоянные начальные пластовые давление и температура:

$$P_m|_{t=0} = P_i, \quad T_m|_{t=0} = T_i. \quad (7)$$

При добыче жидкости с низкой подвижностью флюидов происходит локальное изменение давления на небольших расстояниях от скважины [10], поэтому принимается, что скважина находится в замкнутом пласте. В силу симметричности геометрии задачи считается, что вертикальная скважина является началом координат и находится в середине прямоугольного пласта, и рассматривается 1/4 геометрии задачи. Вдоль осей координат Ox и Oy , которые пересекаются в вертикальной скважине, заданы условия симметрии по давлению и температуре:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_m}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0, & \frac{\partial P_m}{\partial y} \Big|_{y=0} &= 0, \\ \frac{\partial P_m}{\partial x} \Big|_{x=L_x} &= 0, & \frac{\partial P_m}{\partial y} \Big|_{y=L_y} &= 0; \\ \frac{\partial T_m}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0, & \frac{\partial T_m}{\partial y} \Big|_{y=0} &= 0, \\ \frac{\partial T_m}{\partial x} \Big|_{x=L_x} &= 0, & \frac{\partial T_m}{\partial y} \Big|_{y=L_y} &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

В забое скважины при осуществлении добычи пластовой жидкости поддерживается постоянное давление

$$P_m \Big|_{\substack{x=0 \\ y=0}} = P_i - \Delta P. \quad (9)$$

Величина притока жидкости в скважину рассчитывается по выражению

$$\begin{aligned} & \frac{k_{m_x}}{\mu_o} a(G) \frac{\partial P_m}{\partial x} \Big|_{x=x_w/2} + \\ & + \frac{k_{m_y}}{\mu_o} a(G) \frac{\partial P_m}{\partial y} \Big|_{y=y_w/2} = \frac{q B_o}{4h}, \end{aligned} \quad (10)$$

где q — величина притока жидкости в скважину, м³/сут; B_o — коэффициент объемного расширения жидкости; h — высота продуктивного пласта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Система уравнений (1), (2) с дополнительными выражениями (3)—(6) и граничными условиями (7)—(10) решалась конечно-разностным методом с использованием итеративной схемы Ньютона. В расчетах использовалась неравномерная прямоугольная разностная сетка с распределенными узлами и сгущением возле скважины. Тестирование численной модели проведено для количества ячеек (120×120) при изотермической фильтрации жидкости по линейному закону Дарси и добыче жидкости посредством вертикальной скважины из однородного изотропного пласта. Результаты численного расчета удовлетворительно согласуются с численно-аналитическим решением для модели вертикальной скважины с замкнутыми границами пласта, реализованным в программном комплексе «РН-ВЕГА» [29].

В вертикальной скважине осуществлено моделирование теплового воздействия, которое состоит из нескольких этапов: первый и третий — «холодная» добыча без ВЧЭМ-воздействия ($N_g = 0$) при постоянном забойном давлении в скважине; второй этап — добыча жидкости в скважине осуществляется при тепловом ЭМ-воздействии ($N_{g_{wh}} = N_g = 50, 100, 150$ кВт) на продуктивный пласт. На рис. 1—5 представлены результаты численного моделирования в виде динамики величины притока жидкости к скважине при «холодной» добыче и добыче с поэтапным тепловым воздействием на продуктивный пласт при различных значениях предельного градиента давления G_p , мощности генератора ЭМ-волн, перепада давления между скважиной и пластом, коэффициента термического расширения нефти (таблица).

При «холодной» добыче (кривые 1, 3, 5 на рис. 1а) для случаев с более высокими значениями предельного градиента давления G_i ослабление притока пластовой жидкости в скважину происходит быстрее. Так, при сравнении величины притока жидкости в моменты време-

Исходные данные для моделирования

Параметр	Значение
α_d , 1/м	0.02374
α_{m^*} , Дж/(м К)	1326000
β_{m^*} , 1/Па	1.83×10^{-9}
β_o , 1/Па	1.40×10^{-9}
γ_o , 1/К	0.042
δ_o , 1/К	1.0×10^{-4}
η_o , К/Па	0
c_o , Дж/(кг К)	2000
G_i , МПа/м	0.001, 0.05, 0.1, 1
k_{m_x}, k_{m_y} , м ²	10×10^{-15}
h , м	15
μ_{oi} , Па с	100×10^{-3}
N_g , кВт	0, 50, 100, 150
Расстояние до границ пласта L_x, L_y , м	150
Начальное пластовое давление P_p , МПа	25
T_p , °С	40
r_d , м	0.06
Φ_m	0.18
Радиус скважины $x_w/2, y_w/2$, м	0.06
$\lambda_{m_x}, \lambda_{m_y}$, Вт/(м К)	2.4852
ρ_o , кг/м ³	950
ΔP , МПа	5, 7.5, 10, 15
Длительность этапов воздействия, сут	100
Электрическая постоянная ϵ_o , Ф/м	$8.854187817 \times 10^{-12}$
Магнитная постоянная χ_o , Гн/м	$1.25663706 \times 10^{-6}$

ни $t = 100$ и 300 сут для $G_i = 0.001$ МПа/м (кривая 1) отличие составляет ~ 1.07 раза, для $G_i = 0.1$ (кривая 3) — $q \approx 1.26$ раза, для $G_i = 1.0$ (кривая 5) — $q \approx 1.42$ раза. На втором этапе с тепловым воздействием величина притока жидкости в скважине кратно усиливается. В случае предельного градиента давления $G_i = 0.001$ МПа/м (кривая 2) за 100 сут добычи с одновременным ВЧ- и ЭМ-воздействием отмечается рост с ~ 0.87 до ~ 4.03 м³/сут (~ 4.63 раза), при $G_i = 0.01$ (кривая 4) — с ~ 0.56 до ~ 3.38 (~ 6.04 раза), а для $G_i = 1$ (кривая 6) — с ~ 0.14 до 1.21 (~ 8.64 раза). На третьем этапе с выключенным генератором ВЧЭМ-волн происходит ослабление притока жидкости к скважине. Причем приток жидкости в скважине даже после продолжительного периода работы без теплового воздействия остается более интенсивным, чем в случаях с «холодной» добычей и без применения теплового воздействия на

втором этапе: при $G_i = 0.001$ МПа/м (кривые 1, 2 на рис. 1а) отличие ~ 2.20 раза, при $G_i = 0.1$ (кривые 3, 4) ~ 2.27 раза, при $G_i = 1.0$ (кривые 5, 6) ~ 2.52 раза.

Изменения температуры в скважине на всех этапах добычи высоковязкой жидкости при различных значениях предельного градиента давления G_i приведены на рис. 1б. На первом этапе «холодной» добычи наблюдается постоянное значение температуры в скважине, которое совпадает с начальной пластовой температурой. Далее на втором этапе добычи жидкости с одновременной работой генератора ВЧЭМ-волн отмечается рост температуры в скважине. Температура в скважине возрастает тем сильнее, чем больше предельный градиент давления в пласте. Для $G_i = 0.001, 0.1, 1$ МПа/м рост температуры через 100 сут воздействия ЭМ-поля достиг значений ~ 125.2 °С (кривая 2, рис. 1б), ~ 131.1 °С (кривая 4), ~ 148 °С (кривая 6). На третьем этапе добычи с отключенным генератором ВЧЭМ-волн происходит снижение температуры, однако за продолжительное время она остается выше первоначальной температуры пласта. Через 100 сут добычи жидкости без теплового воздействия температура в скважине достигла 71.1 – 81.0 °С. Причем чем выше предельный градиент давле-

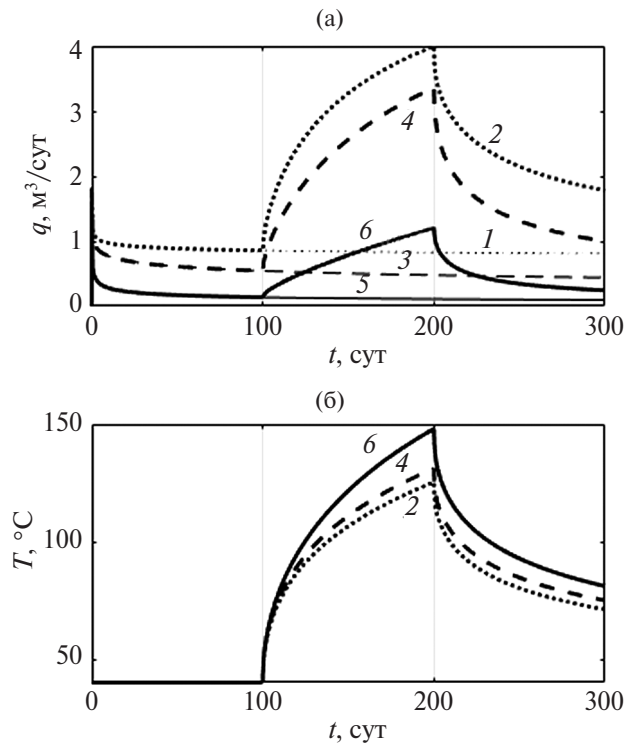


Рис. 1. Динамика величин притока жидкости (а) и температуры (б) в скважине при $k_{m_x} = 10 \times 10^{-15}$ м², $\delta_o = 1.0 \times 10^{-4}$ 1/К, $\Delta P = 10$ МПа, $N_g = 0$ кВт (1, 3, 5) и $N_g = 100$ (2, 4, 6): 1, 2 — $G_i = 0.001$ МПа/м; 3, 4 — 0.1; 5, 6 — 1.

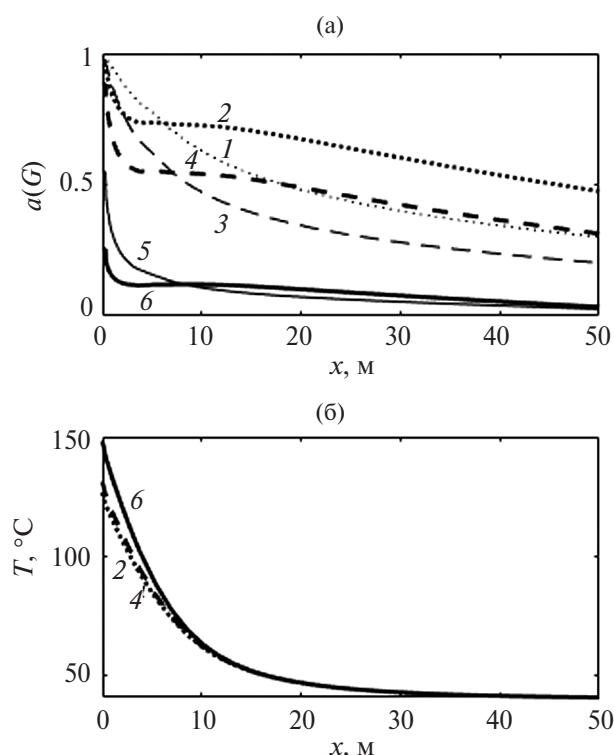


Рис. 2. Распределения коэффициента нелинейной фильтрации (а), температуры в пласте (б) при $k_m = 10 \times 10^{-15} \text{ м}^2$, $\Delta t_2 = 100$ сут, $\delta_o = 1.0 \times 10^{-4} \text{ 1/К}$, $\Delta P = 10 \text{ МПа}$, $N_g = 0 \text{ кВт}$ (1, 3, 5) и $N_g = 100$ (2, 4, 6): 1, 2 – $G_i = 0.05 \text{ МПа/м}$; 3, 4 – 0.1; 5, 6 – 1.

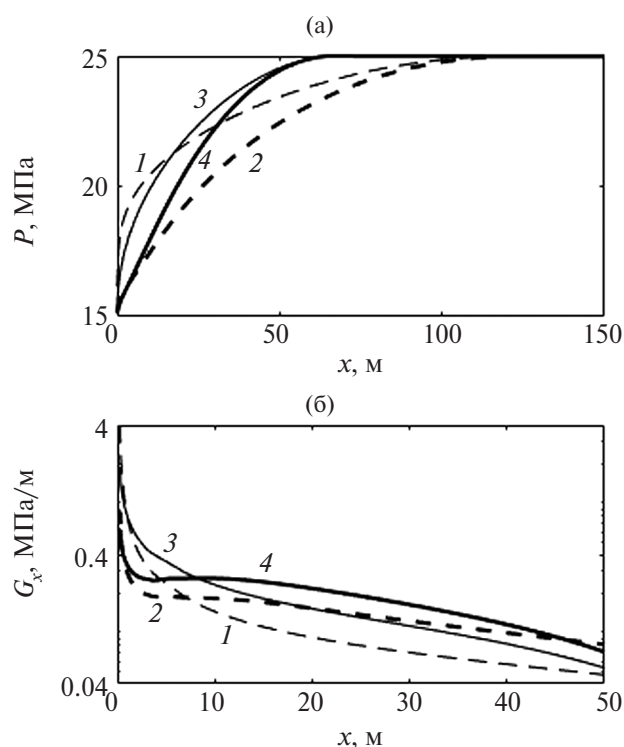


Рис. 3. Распределения давления (а), градиента давления в пласте (б) при $k_m = 10 \times 10^{-15} \text{ м}^2$, $\Delta t_2 = 100$ сут, $\delta_o = 1.0 \times 10^{-4} \text{ 1/К}$, $\Delta P = 10 \text{ МПа}$, $N_g = 0 \text{ кВт}$ (1, 3) и $N_g = 100$ (2, 4): 1, 2 – $G_i = 0.1 \text{ МПа/м}$; 3, 4 – 1.

ния, тем выше температура в конце третьего этапа. Этот эффект на третьем этапе и более высокие температуры для высоких предельных градиентов давления на втором этапе объясняются большей скоростью выноса тепла из околоскважинной зоны вместе с добываемой из скважины пластовой жидкостью. Чем больше предельный градиент давления в пласте, тем меньше объемы выносимых пластовой жидкости и тепла из прогретой части пласта.

Распределение коэффициента $a(G)$, характеризующее проявление нелинейной фильтрации, и температуры в пласте для различных значений предельного градиента давления приведены на рис. 2. При «холодной» добыче жидкости (кривые 1, 3, 5 на рис. 2а) отмечается монотонное снижение коэффициента $a(G)$, которое на расстоянии 50 м от скважины при $G_i = 0.05 \text{ МПа/м}$ составляет ~ 3.28 раза (кривая 1), при $G_i = 0.1$ – 4.80 раза (кривая 3), при $G_i = 1.0$ – 20.67 раза (кривая 5). Коэффициент $a(G)$ при добыче с включенным генератором ВЧЭМ-волн уменьшается слабее, поскольку прогревается околоскважинная зона (кривые 2, 4, 6, рис. 2б). Рост температуры в пласте сопровождается снижением вязкости пластовой жидкости и, соответственно, увеличени-

ем эффективной подвижности жидкости в пласте $(k_m/\mu_o)a(G)$. При $G_i = 0.05 \text{ МПа/м}$ $a(G)$ уменьшается в ~ 2.0 раза (кривая 2, рис. 2а), при $G_i = 0.1$ – 2.8 раза (кривая 4), при $G_i = 1.0$ – 7.2 раза (кривая 6). В области 2–5 м от скважины наблюдается перегиб в распределении $a(G)$, который также проявляется на кривых распределения давлений и градиентов давлений в пласте (рис. 3).

На кривых распределения давления и градиента давлений видно, что через 200 сут с момента начала добычи область дренирования вокруг скважины составляет 100 м при предельном градиенте давления $G_i = 0.1 \text{ МПа/м}$ (кривые 1, 2 на рис. 3а), 60 м при $G_i = 1.0$ (кривые 3, 4). При этом размеры областей дренирования вокруг скважины при «холодной» добыче и добыче с тепловым воздействием практически совпадают. Градиенты давлений в ближней зоне пласта (на расстояниях 2–5 м от скважины) имеют такой же немонотонный вид, как кривые распределения коэффициента $a(G)$ на рис. 2а. Значения градиентов давления на расстояниях 6.9–8.5 м при тепловом воздействии ниже, чем в случае «холодной» добычи (кривые 1–4 на рис. 3б). В дальней зоне пласта тенденция меняется и градиенты давления выше для случая с тепловым воздействием.

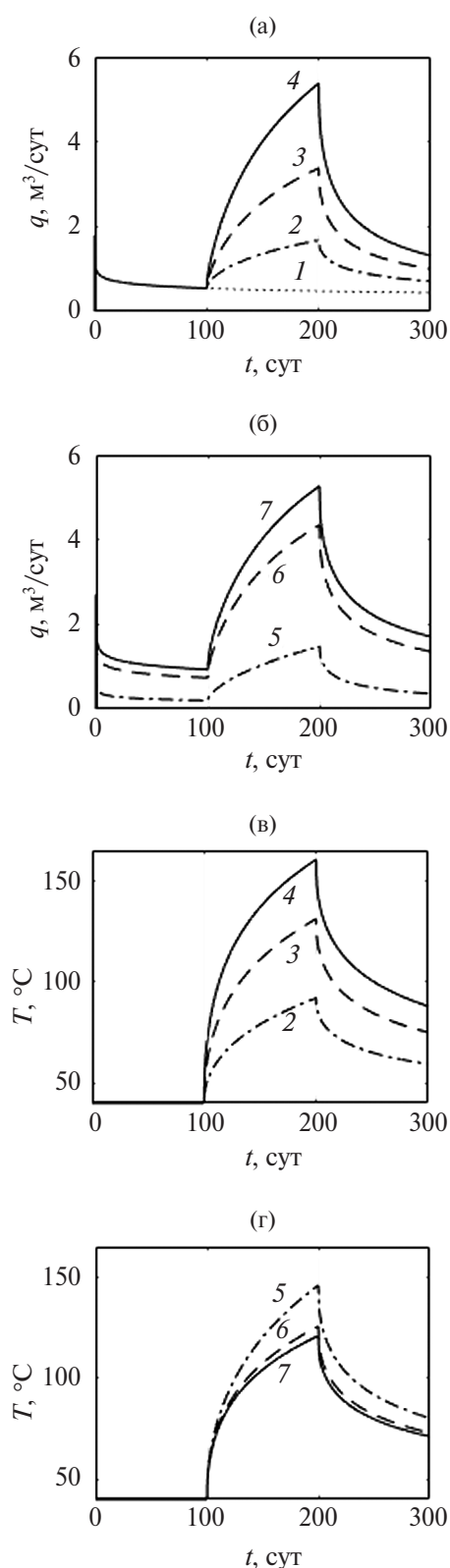


Рис. 4. Динамика величин притока (а), (б) и температуры (в), (г) в скважине при $k_m = 10 \times 10^{-15} \text{ м}^2$, $\delta_o = 1.0 \times 10^{-4} \text{ 1/К}$, $G_i = 0.1 \text{ МПа/м}$: (а), (в) — $\Delta P = 10 \text{ МПа}$, $N_g = 0 \text{ кВт}$ (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4); (б), (г) — $N_g = 100 \text{ кВт}$, $\Delta P = 5 \text{ МПа}$ (5), 7.5 (6), 15 (7).

На рис. 4 показано влияние мощности генератора ВЧЭМ-волн (кривые 1–4, рис. 4а) и перепада давления между скважиной и пластом (кривые 5, 6, рис. 4б) на изменение величины притока жидкости и температуры в скважине (кривые 2–7, рис. 4в, 4г) при предельном градиенте давления $G_i = 0.1 \text{ МПа/м}$. Величина притока в скважине при добыче с включенным генератором ВЧЭМ-волн ($N_{gwh} = 50, 100, 150 \text{ кВт}$) по сравнению с «холодной» добычей (кривая 1, рис. 4а) увеличивается кратно (от ~ 3.5 до ~ 11.2 раза) через 100 сут воздействия на втором этапе (кривые 2–4). Температура в скважине при добыче с тепловым воздействием с мощностью генератора ЭМ-волн $N_{gwh} = 150 \text{ кВт}$ достигает 160°C (кривая 4, рис. 4в). При мощности ВЧЭМ-генератора $N_{gwh} = 150$ отмечается рост температуры в околоскважинной зоне (кривая 4, рис. 4в), она в ~ 2.3 раза выше, чем при $N_{gwh} = 50$ (кривая 2). При добыче с отключенным генератором ЭМ-волн на третьем этапе наблюдается ослабевание величины притока жидкости, но абсолютные значения этого параметра в конце третьего этапа остаются (в 1.6–3.0 раз) выше, чем в случае с «холодной» добычей.

Перепад давления между скважиной и пластом также влияет на кратность интенсивности величины притока в конце первого и второго этапов. При наименьшем перепаде давлений $\Delta P = 5 \text{ МПа}$ (кривая 5, рис. 4б) кратность q составляет ~ 7.3 раза, а при больших перепадах давлений кратность меньше: при $\Delta P = 7.5 \text{ МПа}$ ~ 5.9 раза (кривая 6), при $\Delta P = 15$ — ~ 5.6 раза (кривая 7). Это обусловливается тем, что при меньших перепадах давления в околоскважинной зоне достигаются более высокие температуры: при $\Delta P = 5 \text{ МПа}$ — до 145.9°C (кривая 5, рис. 4г), при $\Delta P = 7.5$ — до 125.5°C (кривая 6), при $\Delta P = 15$ — до 120.8°C (кривая 7). В конце третьего этапа также величина притока интенсивнее в ~ 1.8 раза и температура выше первоначальной на 30 – 40°C .

Из рис. 5 видно, что при возрастании мощности генератора ВЧЭМ-волн характер изменения коэффициента $a(G)$ неодинаковый. При тепловом воздействии мощностью $N_{gwh} = 150 \text{ кВт}$ (кривая 4, рис. 5а) коэффициент $a(G)$ уменьшается слабее (изменяется в интервале от ~ 0.34 при $x = 50 \text{ м}$ до ~ 0.80 в околоскважинной области), чем в случае «холодной» добычи (от ~ 0.20 до ~ 0.97 , кривая 1) и воздействию с меньшей мощностью $N_{gwh} = 50$ (от ~ 0.27 до ~ 0.94 , кривая 2) и $N_{gwh} = 100$ ($a(G)$ от ~ 0.31 до ~ 0.88 , кривая 3). Увеличение перепада давления между скважиной и пластом также сопровождается большими значениями $a(G)$ и меньшими абсолютными значениями температуры в околоскважинной области

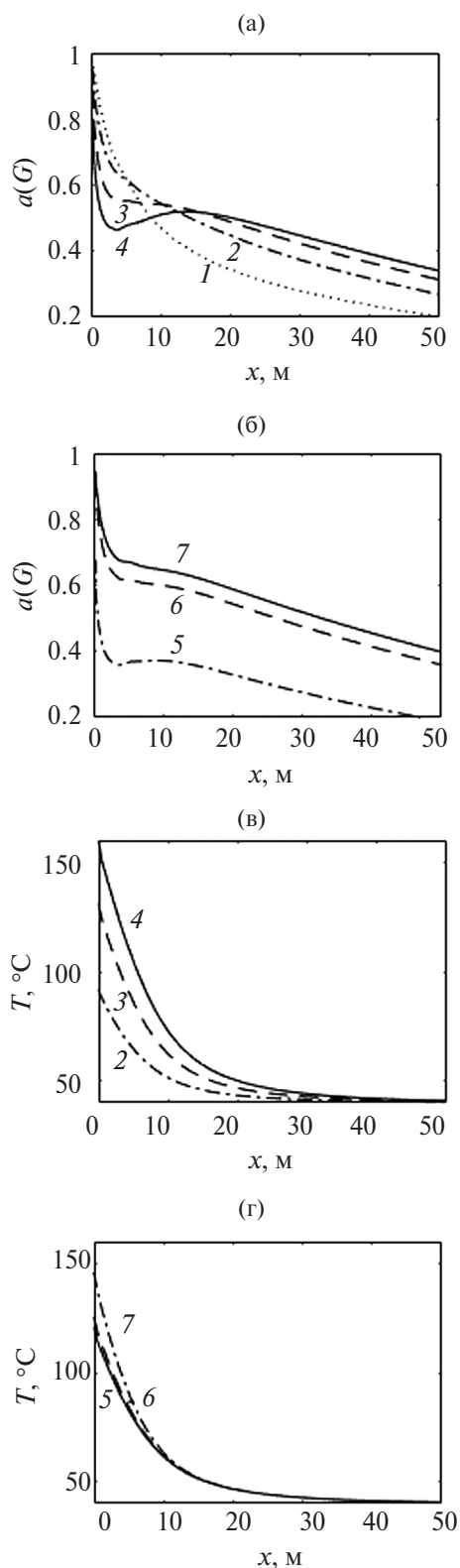


Рис. 5. Распределения коэффициента нелинейной фильтрации (а), (б) и температуры (в), (г) при $k_m = 10 \times 10^{-15} \text{ м}^2$, $\delta_o = 1.0 \times 10^{-4} \text{ 1/К}$, $G_i = 0.1 \text{ МПа/м}$: (а), (в) — $\Delta P = 10 \text{ МПа}$, $N_g = 0 \text{ кВт}$ (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4); (б), (г) — $N_g = 100 \text{ кВт}$, $\Delta P = 5 \text{ МПа}$ (5), 7.5 (6), 15 (7).

(рис. 5б, 5г). Также и на рис. 3 кривые распределения $a(G)$ имеют немонотонный вид. Видно, что этот эффект с распределением $a(G)$ на расстояниях до $\sim 10 \text{ м}$ усиливается с увеличением градиента температуры в ближней зоне пласта. Соответственно, чем больше мощность генератора ВЧЭМ-волн и меньше перепад давления между скважиной и пластом, тем более немонотонное распределение $a(G)$ в ближней зоне пласта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что при добыче жидкости в вертикальной скважине с одновременным высокочастотным электромагнитным воздействием отмечается немонотонность в распределении градиентов давления и коэффициента нелинейной фильтрации в околоскважинной области на расстояниях до 10 м . Этот эффект усиливается с увеличением градиентов температуры в ближней зоне пласта и, соответственно, может регулироваться мощностью генератора ВЧЭМ-волн, перепадом давления между скважиной и пластом.

Для случаев с большим перепадом давления между скважиной и пластом (от 5 до 15 МПа) отмечается меньшая кратность увеличения интенсивности величины притока на этапе теплового воздействия с мощностью генератора ЭМ-волн 100 кВт (от 7.3 до 5.6 раза). При этом прирост температуры в околоскважинной зоне (от 80°C до 106°C) через 100 сут добычи с одновременным ЭМ-воздействием также ниже в случаях с меньшими перепадами давлений. Путем увеличения мощности генератора ЭМ-волн до 150 кВт можно добиться прироста температуры до 120°C и кратности усиления притока до ~ 11.2 раза.

Для флюидов с большей величиной предельного градиента давления (при G_0 от 0.001 до 1 МПа/м) отмечается большая кратность (от ~ 4.6 до ~ 8.6 раз) увеличения интенсивности величины притока жидкости к скважине при тепловом воздействии по сравнению с «холодной» добычей. С отключением генератора ЭМ-волн эффект от теплового воздействия снижается постепенно и в конце третьего этапа (через 100 сут) увеличение интенсивности величины притока может составлять до ~ 2.5 раза.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-11-20042. Авторы хотели бы отдать дань памяти своим коллегам и наставникам проф. И.Л. Хабибуллину и проф. В.Ш. Шагапову, оказавшим методическую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирзаджанзаде А.Х., Аметов И.М., Ковалев А.Г. Физика нефтяного и газового пласта. Учеб. для вузов. М.: Недра, 1992. 270 с.

2. Алишаев М.Г., Розенберг М.Д., Теслюк Е.В. Неизотермическая фильтрация при разработке нефтяных месторождений. М.: Недра, 1985. 271 с.
3. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Аномальные нефти. М.: Недра, 1975. 168 с.
4. Qun L., Wei X., Yuan J., Gao Sh., Wu Y.-Sh. Behavior of Flow through Low-permeability Reservoir // Europec / EAGE Conf. Exhibition. Rome, Italy. June 2008. SPE-113144.
5. Wei X., Qun L., Gao Sh., Hu Zh., Xue H. Pseudo Threshold Pressure Gradient to Flow for Low Permeability Reservoirs // Pet. Explor. Dev. 2009. V. 36. № 2. P. 232.
6. Байков В.А., Колонских А.В., Макастров А.К., Политов М.Е., Телин А.Г. Нелинейная фильтрация в низкопроницаемых коллекторах. Лабораторные фильтрационные исследования керна Приобского месторождения // Науч.-техн. вестник «НК «Роснефть». 2013. № 2(31). С. 4.
7. Белова О.В., Шагапов В.Ш. Метод последовательной смены стационарных состояний для плоскооднородной задачи фильтрации с предельным градиентом давления // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2014. Т. 118. №7. С. 75.
8. Борщук О.С., Житников В.П. Нелинейная фильтрация в низкопроницаемых коллекторах. Численная схема, анализ устойчивости и сходимости // Науч.-техн. вестник «НК «Роснефть». 2013. № 2(31). С. 13.
9. Байков В.А., Колонских А.В., Макастров А.К., Политов М.Е., Телин А.Г. Нелинейная фильтрация в низкопроницаемых коллекторах: от лабораторных экспериментов до моделирования разработки // Нефть. Газ. Новации. 2014. №4. С. 37.
10. Байков В.А., Давлетбаев А.Я., Иващенко Д.С. Моделирование притока жидкости к скважинам в низкопроницаемых коллекторах с учетом нелинейной фильтрации // Нефтяное хозяйство. 2014. №11. С. 54.
11. Liu Sh., Han F., Zhang K., Tang Z. Well Test Interpretation Model on Power-law Non-linear Percolation Pattern in Low-permeability Reservoirs // Int. Oil Gas Conf. Exhibition. Beijing, China. June 2010. SPE-132271.
12. Xu J., Jiang R., Xie L., Yang M., Wang G., Liu J. Transient Pressure Behavior for Dual Porosity Low Permeability Reservoir Based on Modified Darcy's Equation // SPE Latin America and Caribbean Petroleum Eng. Conf. Mexico City, Mexico. April 2012. SPE-153480-MS.
13. Хабибуллин И.Л. Теплофизические и термодинамические особенности взаимодействия электромагнитного излучения со слабопоглощающими средами. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уфа: БГУ, 2000. 366 с.
14. Давлетбаев А.Я., Ковалева Л.А., Насыров Н.М. Исследование процессов тепломассопереноса в многослойной среде при нагнетании смешивающегося агента с одновременным электромагнитным воздействием // ТВТ. 2009. Т. 47. № 4. С. 605.
15. Давлетбаев А.Я., Ковалева Л.А. Моделирование добычи высоковязкой нефти с использованием электромагнитного воздействия в сочетании с гидроразрывом пласта // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 927.
16. Кислицын А.А. Численное моделирование прогрева и фильтрации нефти в пласте под действием высокочастотного электромагнитного излучения // ПМТФ. 1993. Т. 34. № 3. С. 97.
17. Галимов А.Ю., Хабибуллин И.Л. Особенности фильтрации высоковязкой жидкости при нагреве электромагнитным излучением // Изв. РАН. МЖГ. 2000. № 5. С. 114.
18. Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра, 1965. 238 с.
19. Abernethy E.R. Production Increase of Heavy Oils by Electromagnetic Heating // J. Can. Petrol. Technol. 1976. V. 15. № 3. P. 91.
20. Саяхов Ф.Л., Булгаков Р.Т., Дыбленко В.П., Дешура В.С., Быков М.Т. О высокочастотном нагреве битумных пластов // Нефтепромысловое дело. 1980. № 1. С. 5.
21. Саяхов Ф.Л. Исследование термо- и гидродинамических процессов в многофазных средах в высокочастотном электромагнитном поле применительно к нефтедобыче. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984. 311 с.
22. Макогон Ю.Ф., Саяхов Ф.Л., Хабибуллин И.Л. Способ добычи нетрадиционных видов углеводородного сырья // ДАН. 1989. Т. 306. № 4. С. 941.
23. Viswanath D.S., Natarajan G. Data Book on the Viscosity of Liquids. N.Y.: Hemisphere Publ. Corp., 1989. 990 p.
24. Насыров Н.М. Некоторые задачи тепло- и массопереноса с фазовыми переходами при воздействии электромагнитного поля на нетрадиционные углеводороды. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: БГУ, 1992.
25. Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А., Насыров Н.М. Изучение особенностей тепломассообмена в призабойной зоне скважин при нагнетании растворителя с одновременным электромагнитным воздействием // ИФЖ. 1998. Т. 71. № 1. С. 161.
26. Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Мусин А.А., Благочиннов В.Н., Валиев Ш.М., Муллаянов А.И. Способ разработки обводненных залежей нефти СВЧ электромагнитным воздействием. Патент РФ № 2555731. 2013.
27. Ritchey H.W. Radiation Heating. U.S. Patent No. 2, 757, 738. 1956.
28. Spencer H.L. Electromagnetic Oil Recovery. Ltd. Calgary, 1987.
29. Davlethaev A., Kovaleva L., Zainullin A., Babadagli T. Numerical Modeling of Heavy-oil Recovery Using Electromagnetic Radiation/Hydraulic Fracturing Considering Thermal Expansion Effect // J. Heat Transfer. 2017. V. 140. № 6. HT-17-1055.
30. Уразов Р.Р., Ахметова О.В., Галлямитдинов И.И., Давлетбаев А.Я., Саранулова В.В., Пестриков А.В. Высокоскоростной метод расчета притока к наклонно направленной скважине в программном комплексе «РН-ВЕГА» // Нефтяное хозяйство. 2023. № 11. С. 37.

УДК 538.9

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО И ПИКΟΣЕКУНДНОГО ТЕРАГЕРЦЕВОГО ИМПУЛЬСОВ В САПФИРЕ

© 2024 г. О. В. Чефонов^{1,*}, А. В. Овчинников^{1,**}, М. Б. Агранат¹,
С. Б. Бодров², А. М. Киселев², А. Н. Степанов²

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²ФГБНУ Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: oleg.chefonov@gmail.com

**E-mail: a.ovtch@gmail.com

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Исследована генерация второй гармоники лазерного излучения при нелинейном взаимодействии фемтосекундного инфракрасного и пикосекундного терагерцевого импульсов, распространяющихся коллинеарно в пластине из кристалла сапфира. Экспериментально обнаружено, что вторая гармоника генерируется, не только когда лазерный и терагерцевый импульсы накладываются около границ материала, как наблюдалось ранее в пластине плавленого кварца, а также и в случае их временного перекрытия в объеме материала при встречном распространении. Обнаруженный эффект объясняется тем, что длина «разбегания» лазерного и терагерцевого импульсов оказывается сопоставимой с длиной когерентности первой и второй гармоник лазерного излучения в кристалле сапфира. Проведены теоретические расчеты, полностью подтверждающие экспериментальные результаты.

DOI: 10.31857/S0040364424050122

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие благодаря созданию мощных и высокоэффективных источников излучения в терагерцевом диапазоне спектра стало возможным проведение широкого круга исследований в области взаимодействия света с веществом с напряженностью электрического поля, превышающей 1 МВ/см, которые являются неотъемлемой частью современной фундаментальной науки, востребованы в медицине и имеют важное прикладное значение [1–4]. В большинстве случаев такие источники требуют передовых технологий и создаются на базе мощных фемтосекундных лазерных систем [5], а генерация интенсивного ТГц-излучения происходит методом оптического выпрямления лазерных импульсов в органических кристаллах [6–10] либо в кристаллах ниобата лития [11–14]. Например, использование техники наклонного волнового фронта импульса в совокупности с криогенным охлаждением кристалла

ниобата лития позволяет получить энергию ТГц-импульсов за пределами 1 мДж [13, 14]. Другими методами, которые активно развиваются и представляют собой альтернативу по эффективности оптическому выпрямлению, являются лазерно-плазменные методы генерации ТГц-импульсов в различных средах [15]: газе, жидкости, твердом теле [16–18].

Диапазон частот ТГц-излучения охватывает широкий спектр низкоэнергетических мод и состояний в различных веществах и представляет собой деликатный и высокоизбирательный инструмент для исследования и манипулирования свойствами материалов. Недавние экспериментальные работы показали, что электрическое поле ТГц-импульса может напрямую воздействовать на параметр порядка в сегнетоэлектриках [19, 20], индуцировать сверхбыстрые фазовые переходы в полутроаоксиде ванадия [21, 22].

Одним из наиболее распространенных и часто используемых методов исследования динамики быстропротекающих процессов является

метод накачки–зондирования, в котором ТГц-импульс, воздействуя на образец, переводит его в возбужденное состояние, которое затем отслеживается по изменению оптических свойств с помощью зондирующего лазерного импульса фемтосекундной длительности в зависимости от временной задержки между импульсами. Чувствительность детектирования изменений в материале, возникающих под внешним воздействием (особенно в отношении электрической и магнитной симметрии, кристаллографических ориентаций, поляризации [23–26]), можно повысить, используя нелинейно-оптические эффекты, такие как генерация второй гармоники (ВГ) оптического излучения [27, 28]. Индуцированную электрическим полем ТГц-импульса ВГ можно использовать в прикладных целях для визуализации пространственного распределения интенсивности ТГц-излучения [29], детектирования временно-го профиля ТГц-поля [30] по аналогии с электрооптическими методами [31], определять наличие скрытых малококонтрастных микрообъектов, залегающих в объеме материалов, прозрачных в видимом и ТГц-диапазонах частот [32].

Зачастую исследуемые объекты (чаще всего тонкие пленки) располагаются на подложках, которые обладают прозрачностью в видимом, ближнем инфракрасном и ТГц-диапазонах спектра, и широко используются в ТГц-оптике, например оксид магния, сапфир, кремний [33–36]. Поскольку присутствие ТГц-поля в подложке может приводить к генерации дополнительного излучения ВГ, то для исключения ошибок при анализе и интерпретации экспериментальных результатов необходимо правильно представлять электродинамику генерации ВГ с учетом распространения лазерного и ТГц-импульсов [37–39].

В недавней работе [40] было теоретически показано, что в прозрачной изотропной среде при условии, когда длина когерентности первой и второй гармоник меньше длины разбега лазерного и ТГц-импульсов, генерация ВГ происходит только при перекрытии импульсов вблизи входной и выходной поверхностей образца, а не в его объеме. Данный режим генерации был экспериментально продемонстрирован в той же работе для образца из плавного кварца толщиной 3 мм при облучении фемтосекундными импульсами Ti:сапфир-лазера (длительность — 70 фс, центральная длина волны — 800 нм) совместно с ТГц-импульсами (длительность ~ 1 пс, центральная длина волны — 300 мкм), распространяющимися в одном направлении.

В данной работе представлены экспериментальные исследования генерации ВГ в пластине кристаллического сапфира толщиной 1 мм при коллинеарном распространении фемтосе-

кундного лазерного импульса ближнего инфракрасного диапазона (длительность — 100 фс, центральная длина волны — 1240 нм) и пикосекундного ТГц-импульса (длительность ~ 2 пс, центральная длина волны — 190 мкм). Исследования проводились при облучении образца с одной стороны и варьированной временной задержкой между импульсами. Наблюдались два режима генерации ВГ. Первый режим аналогичен работе [40] и характеризуется отсутствием излучения ВГ из объема образца при наложении распространяющихся в одном направлении лазерного и ТГц-импульсов (при малых временных задержках). Второй режим ранее не наблюдался и характеризуется излучением ВГ из объема сапфира, когда лазерный импульс накладывается на отраженный от выходной грани ТГц-импульс (при больших временных задержках). При этом сигнал ВГ оказывается сопоставим с сигналом, отражающимся от границ сапфира. Для объяснения полученных результатов проведены численные расчеты, основанные на разработанной ранее одномерной теории генерации ВГ [40] и адаптированные к условиям эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема эксперимента представлена на рис. 1а. Исследования проводились на базе уникальной хром-форстеритовой лазерной системы [41]. Данная система обеспечивает генерацию импульсов длительностью 100 фс с центральной длиной волны 1240 нм, энергией 40 мДж и частотой повторения 10 Гц. На выходе из усилительных каскадов лазерный импульс был разделен на две части. Один импульс, содержащий 96% от общей энергии лазера, использовался для генерации ТГц-излучения, другой импульс с 4% энергии предназначался непосредственно для генерации ВГ и диагностики параметров ТГц-импульсов. Каждый из лазерных импульсов сжимался до длительности 100 фс в соответствующем временном компрессоре. Энергия импульсов регулировалась независимо с помощью поляризационных ослабителей, состоящих из полуволновой пластины и призмы Глана.

Генерация интенсивных ТГц-импульсов осуществлялась методом оптического выпрямления фемтосекундных лазерных импульсов в органическом кристалле ОН1. Органический кристалл имел толщину 0.57 мм и чистую апертуру 8 мм. Максимальная плотность энергии лазерной накачки на кристалле ОН1 составляла 19 мДж/см². После кристалла ОН1 на оптическом пути ТГц-пучка был установлен отрезающий фильтр (LPF8.8-47, Tydex), который блокировал излучение на длинах волн меньше 34 мкм. Коэффициент ослабления отрезающего фильтра на длине волны излучения лазерной накачки

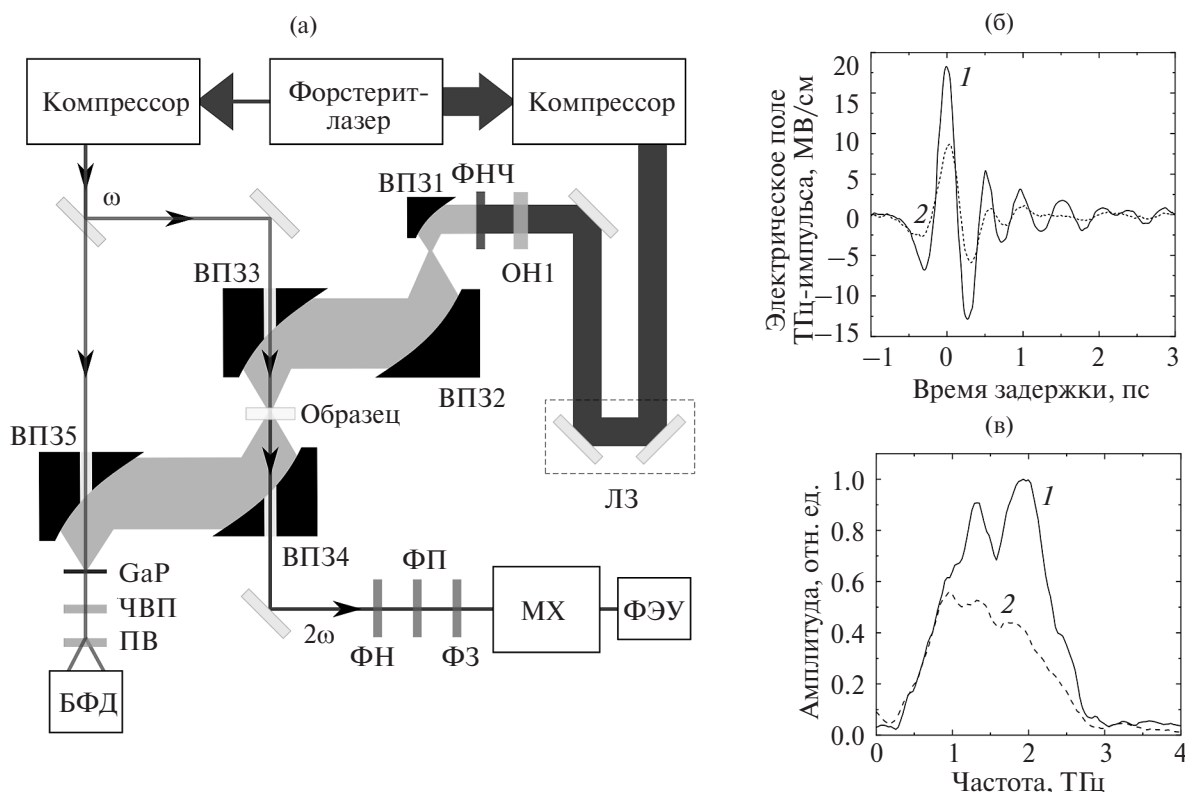


Рис. 1. Схема эксперимента (а): ФНЧ — фильтр нижних частот, ВПЗ — внеосевые параболические зеркала, ТГц — возбуждающий ТГц-импульс, ЛЗ — линия задержки, ФН — нейтральный фильтр, ФП — полосовой фильтр, ФЗ — защитный фильтр, МХ — монохроматор Черни–Тернера, ФЭУ — охлаждаемый фотоэлектронный умножитель, ЧВП — четвертьволновая пластинка, ПВ — призма Волластана, БФД — балансные фотодиоды, ω и 2ω — фемтосекундный лазерный импульс на основной и удвоенной частотах; (б) 1 — волновая форма падающего ТГц-импульса, 2 — волновая форма ТГц-импульса, прошедшего через образец; (в) — соответствующие нормированные амплитудные спектры, полученные обработкой сигналов (б) преобразованием Фурье.

1240 нм и ее ВГ составлял не менее 10^8 . Максимальная энергия ТГц-импульсов в экспериментах была 79 мкДж. Измерение энергии ТГц-импульсов проводилось калиброванной ячейкой Голя (GC-1D, Tydex).

Острая фокусировка ТГц-пучка на образце обеспечивалась системой внеосевых параболических зеркал. Исходный ТГц-пучок диаметром 8 мм расширился до 48 мм телескопом, состоящим из двух зеркал с фокусными расстояниями 25.4 и 152.4 мм, а затем фокусировался на образце зеркалом с фокусным расстоянием 50.8 мм. Измеренный ТГц-камерой (RIGI S4, Swiss Terahertz) радиус ТГц-пучка в фокальной плоскости составил 156 мкм по уровню $1/e^2$. Временной профиль электрического поля ТГц-импульса $E_{\text{THz}}(t)$ измерялся методом электрооптической выборки в кристалле фосфида галлия GaP (110) толщиной 200 мкм на сапфировой подложке толщиной 1 мм. На рис. 1б приведен измеренный временной профиль ТГц-импульса, а его спектр — на рис. 1в, восстановленный с помощью преобразования Фурье.

Максимальная в экспериментах пиковая напряженность электрического поля ТГц-импульса достигала $E_0 = (2Z_0 I_0)^{1/2} = 18$ МВ/см и была вычислена по пиковой интенсивности с использованием измеренных характеристик ТГц-импульса (энергия, радиус пятна, длительность) в предположении, что пространственно-временной профиль интенсивности имеет гауссову форму с максимумом:

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi w^2},$$

$Z_0 = 377$ Ом — волновое сопротивление вакуума, $P_0 \approx 0.94 W_{\text{THz}} / \tau_{\text{FWHM}}$ — пиковая мощность импульса, w — радиус пучка по уровню $1/e^2$, W_{THz} — энергия импульса, $\tau_{\text{FWHM}} = 0.45$ пс — длительность импульса на уровне половины максимума профиля интенсивности $|E_{\text{THz}}(t)|^2$ ТГц-импульса.

Фемтосекундные лазерные импульсы на длине волны излучения 1240 нм фокусировались на образец линзой с фокусным расстоянием 100 мм в центр ТГц-пучка в пятно радиусом (по уровню

нию $1/e^2$) 10 мкм. Интенсивность лазерных импульсов, падающих на образец, в экспериментах составляла 1.3×10^{12} Вт/см². Заметим, что интенсивность лазерной накачки была на порядок меньше порога пробоя сапфира [42].

Плоскости поляризации ТГц-импульса и возбуждающего ВГ лазерного излучения были параллельны друг другу. Импульсы распространялись в одном направлении и падали перпендикулярно плоскости образца (*s*-поляризация). Время задержки между лазерным и ТГц-импульсами контролировалось с помощью моторизованной линии задержки.

Экспериментальный образец представлял собой полированный с двух сторон диск диаметром 50.8 мм и толщиной 1 мм, изготовленный из синтетического сапфира Al_2O_3 (W-SA-D50.8-T1, Tydex), обладающего прозрачностью в видимом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, с кристаллографической ориентацией поверхности (110) (*A*-ориентация). В этой ориентации оптическая ось кристалла (кристаллографическая ось *C*) находится в плоскости диска. Являясь одноосным кристаллом с тригональной (ромбоэдрической) кристаллической структурой, сапфир обладает двойным лучепреломлением по всем своим осям, кроме оптической оси *C*. Поэтому образец с *A*-ориентацией имеет два ортогональных направления с разными показателями преломления.

В невозмущенном состоянии генерация ВГ в среде с центральной симметрией, к которой относится сапфир, запрещена, так как объемные нелинейные восприимчивости четного порядка равны нулю. При воздействии электрического поля ТГц-импульса на кристалл центральная симметрия нарушается, и генерация ВГ становится возможной.

Индукцированное ТГц-полем излучение ВГ на длине волны 620 нм, вышедшее из образца, регистрировалось с помощью охлаждаемого фотоэлектронного умножителя (9863/100B, ET Enterprises). Фильтрация излучения ВГ производилась с помощью интерференционного полосового фильтра (FB620-10, Thorlabs), защитного фильтра с сильным поглощением инфракрасного излучения (W302G, Zeiss) и монохроматора (MS3504i, SOL instruments), настроенного на длину волны 620 нм. Для ослабления интенсивности ВГ применялись нейтральные фильтры с различной оптической плотностью.

Элементы экспериментальной схемы, отвечающие за генерацию и воздействие ТГц-импульсов на образец, находились в боксе с осушенным воздухом с постоянно поддерживаемой относительной влажностью менее 4% для снижения влияния поглощения ТГц-излучения водяными парами.

Две основные геометрии взаимной ориентации оптической оси кристалла *C* и векторов напряженности электрического поля ТГц-импульса и лазерного импульса на основной частоте (возбуждающего импульса), падающих на образец, показаны на рис. 2. В случае, когда колебания векторов напряженности электрического поля ТГц E_{THz} и возбуждающего лазерного E_ω импульсов происходят в плоскости, перпендикулярной оптической оси *C* (рис. 2а), скорости распространения импульсов определяются показателем преломления n_o (обыкновенный луч). Здесь $E_{2\omega}$ — вектор напряженности электрического поля излучения ВГ, индуцированного электрическим полем ТГц-импульса. В случае, когда колебания векторов напряженности электрического поля происходят вдоль оптической оси *C* (рис. 2б), скорости распространения импульсов определяются показателем преломления n_e (необыкновенный луч). В обоих случаях поляризация генерируемого излучения ВГ сонаправлена с поляризацией возбуждающего лазерного и ТГц-импульсов. Также в эксперименте была исследована ситуация, когда оптическая ось *C* была направлена под углом $\theta = 45^\circ$ относительно поляризации ТГц-поля. В этом случае падающее лазерное и ТГц-излучения разбивались на обыкновенные и необыкновенные волны со сложной динамикой взаимодействия.

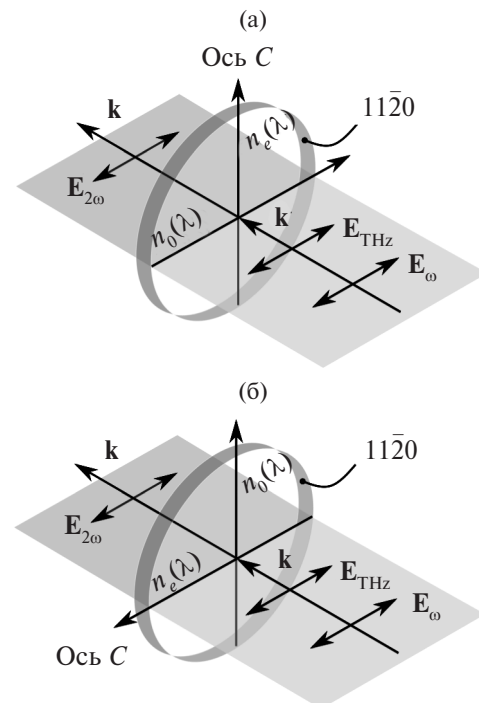


Рис. 2. Геометрия ориентации оси кристалла сапфира *C*: (а) — случай, когда вектор напряженности электрического поля ТГц-импульса E_{THz} перпендикулярен оптической оси *C*; (б) — вектор E_{THz} параллелен оптической оси *C*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания основных экспериментальных результатов при ориентациях оптической оси кристалла, показанных на рис. 2а, 2б, проведены одномерные численные расчеты. Для данных случаев комплексная нелинейная поляризация на частоте второй гармоники может быть записана в виде

$$P_{2\omega}(t, y) = \chi_{\text{eff}}^{(3)} C_0 E_{\omega}^2 E_{\text{THz}} F^2(t - t_d - n_{\omega} y / c) \times G(t, y) \exp(2i\omega(t - t_d - n_{\omega} y / c)), \quad (1)$$

где t_d — время задержки между возбуждающим лазерным и ТГц-импульсами; y — координата, вдоль которой распространяются импульсы; ω — центральная частота возбуждающего лазерного импульса; $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ — нелинейная восприимчивость, равная компонентам тензора кубической нелинейности $\chi_{zzzz}^{(3)}$ и $\chi_{xxxx}^{(3)}$ для случаев $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ соответственно; $F(t, y)$ и $G(t, y)$ — временные профили напряженности поля лазерного и ТГц-импульсов; C_0 — амплитудный коэффициент, учитывающий, в частности, отражение ТГц и лазерного излучений. В качестве функции $F(t, y)$ использовалась функция Гаусса с длительностью 100 фс. Функция $G(t, y)$ представляла собой суперпозицию падающего и отраженного (от выходной границы сапфира) ТГц-импульсов $G(t, y) = G_{\text{ins}}(t, y) + R_F G_{\text{ref}}(t, y)$, где R_F — коэффициент отражения Френеля. Функция $G_{\text{ins}}(t, y) = G_{\text{ins}}(t - n_{\text{THz}} y / c)$ аппроксимировала волновую форму падающего импульса (сплошная кривая на рис. 1б), $G_{\text{ref}}(t, y) = G_{\text{ins}}(t + n_{\text{THz}}(y - 2L) / c)$ — отраженного импульса (пунктирная кривая на рис. 1б), L — толщина пластины сапфира. Подставляя (1) в правую часть одномерного волнового уравнения и используя метод медленно меняющейся амплитуды (ММА), можно получить следующее выражение для комплексной амплитуды поля второй гармоники на выходе из кристалла [40, 43]:

$$\begin{aligned} A(\xi, t_d) &= -\frac{i4\pi\omega}{n_{2\omega}c} \chi_{\text{eff}}^{(3)} C_0 E_{\omega}^2 E_{\text{THz}} \times \\ &\times \int_0^L R(\xi, y) \exp(2i\omega(n_{2\omega} - n_{\omega})y / c) dy, \\ R(\xi, y) &= F^2(\xi - t_d + (n_{2\omega} - n_{\omega})y / c) G(\xi, y), \\ G(\xi, y) &= G_{\text{ins}}(\xi + (n_{2\omega} - n_{\text{THz}})y / c) + \\ &+ R_F G_{\text{ref}}\left(\xi + \frac{(n_{2\omega} + n_{\text{THz}})y}{c} - n_{\text{THz}} 2L / c\right), \\ \xi &= t - n_{2\omega} L / c. \end{aligned} \quad (2)$$

Величины n_{ω} , $n_{2\omega}$ и n_{THz} являются показателями преломления для обыкновенной o или нео-

быкновенных e волн (в зависимости от геометрии задачи) на основной частоте лазерного импульса, его второй гармоники и ТГц-частоте соответственно. Энергия второй гармоники в зависимости от времени задержки рассчитывалась как

$$W_{2\omega}(t_d) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi |A(\xi, t_d)|^2. \quad (4)$$

В диапазоне длин волн 0.2–5 мкм сапфир является отрицательным одноосным кристаллом, при этом разница в показателях преломления необыкновенного и обыкновенного лучей составляет $\Delta n = n_e - n_o = 1.7579 - 1.7659 = -0.008$ (данные приведены для длины волны 632.8 нм) [44]. В диапазоне длин волн 100–500 мкм (ТГц-диапазон) сапфир ведет себя уже как положительный одноосный кристалл с величиной двулучепреломления $\langle \Delta n \rangle = \langle n_e \rangle - \langle n_o \rangle = (3.43 \pm 0.02) - (3.08 \pm 0.01) = 0.35 \pm 0.02$ [45].

На рис. 3 приведены экспериментальные и расчетные графики энергии (сигнала) ВГ в зависимости от времени задержки t_d между лазерным и ТГц-импульсами при разных азимутальных углах поворота θ оптической оси C кристалла сапфира относительно поляризации возбуждающего лазерного и ТГц-полей ($\theta = 0^\circ$ соответствует случаю, когда оптическая ось C совпадает с поляризацией лазерного и ТГц-полей, рис. 2б). Заметим, что нормировочные коэффициенты (свои для каждой из теоретических и экспериментальных кривых) на графиках на рис. 3а, 3б одинаковы. Экспериментальные данные получены при воздействии на кристалл сапфира ТГц-импульсами с пиковой напряженностью электрического поля 18 МВ/см.

На экспериментальных графиках можно выделить несколько характерных областей времени задержки. Вблизи $t_d = 0$ пс наблюдается всплеск генерации ВГ. Затем, начиная от $t_d = 1$ –5.5 пс на рис. 3а и $t_d = 1$ –4 пс на рис. 3б генерация ВГ существенно подавлена (рис. 3а) или даже отсутствует (меньше уровня шума на рис. 3б). Затем снова происходит резкое возрастание сигнала ВГ с последующим сохранением квазипостоянной величины и резким падением до нуля при $t_d = 23$ пс на рис. 3а и 20 пс на рис. 3б. При временах задержки больше 20 пс для рис. 3б или 23 пс для рис. 3а генерация ВГ отсутствует. Теоретические графики на рис. 3а, 3б качественно повторяют экспериментальные графики с небольшими отклонениями.

Обсудим полученные результаты более детально. Генерацию ВГ лазерного излучения (в том числе и импульсами фемтосекундной длительности) в слое кристалла можно представить как суперпозицию двух генерируемых волн. Первая волна («переходное» или «свобод-

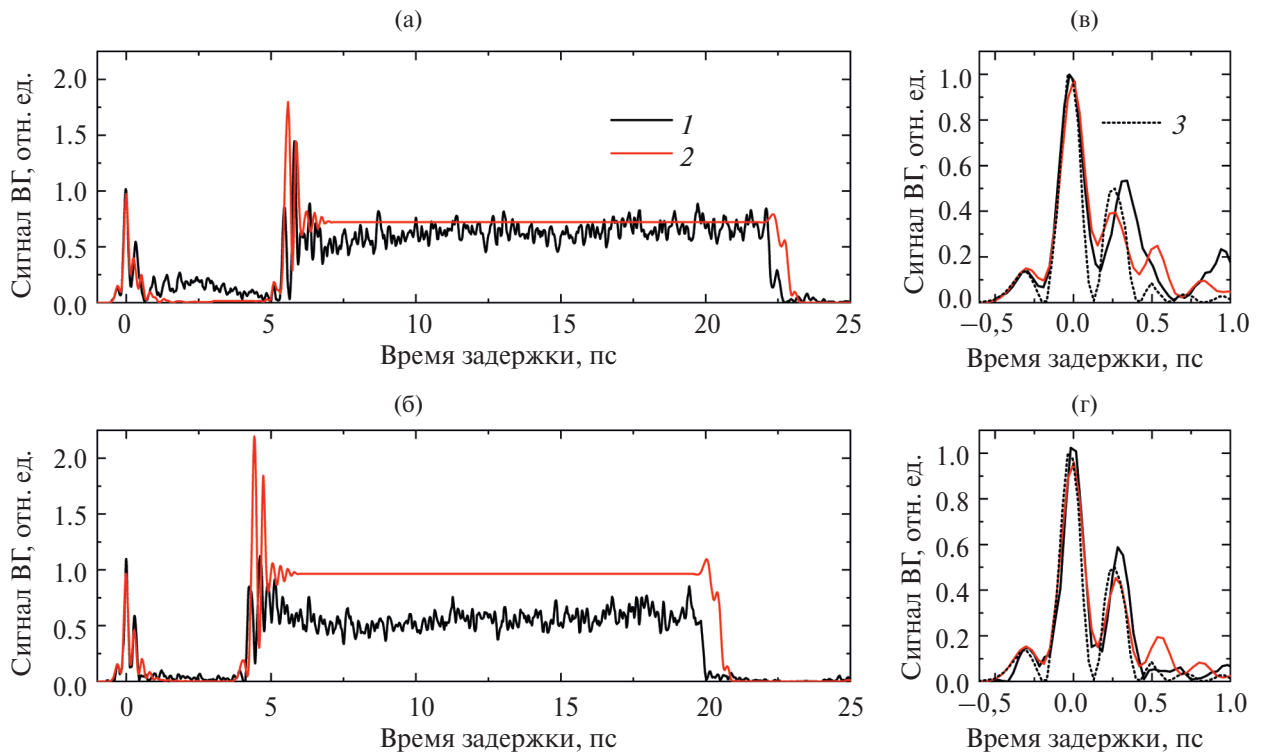


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости сигнала ВГ от времени задержки между возбуждающим лазерным и ТГц-импульсами при $\theta = 0^\circ$ (а), (в) и 90° (б), (г): 1 – эксперимент, 2 – теория, 3 – E_{THz}^2 .

ное» излучение) генерируется на входной грани кристалла и распространяется вглубь кристалла с фазовой скоростью ВГ (также ВГ излучается и в обратном направлении, но величина этого сигнала существенно меньше). Вторая волна («вынужденное» излучение) генерируется в области возбуждающего лазерного импульса на основной частоте (при перекрытии с полем ТГц-импульса), при этом фаза этой волны распространяется с фазовой скоростью основной гармоники. Обе волны ограничены во времени длительностью возбуждающего лазерного импульса (строго говоря, длительность импульса ВГ в $\sqrt{2}$ меньше длительности возбуждающего импульса). Амплитуда поля «переходного» излучения определяется напряженностью электрического поля ТГц-импульса на входной границе сапфира в момент прихода возбуждающего импульса. Амплитуда поля «вынужденного» излучения обусловлена динамикой перекрытия возбуждающего лазерного и ТГц-импульсов в объеме материала [40], которая в свою очередь определяется соотношением длины когерентности (первой и второй гармоник лазерного излучения)

$$L_c = \frac{\lambda_\omega}{4|n_{2\omega} - n_\omega|}$$

и длины разбегания между возбуждающим лазерным и ТГц-импульсами

$$L_w^\pm = \frac{\Lambda_{\text{THz}}}{|n_{\text{THz}} \pm n_\omega|}. \quad (5)$$

Здесь λ_ω – длина волны излучения основной гармоники, Λ_{THz} – характерный масштаб изменения ТГц-поля в вакууме. Для короткого однопериодного ТГц-всплеска Λ_{THz} определяется длительностью этого импульса τ_{THz} ($\Lambda_{\text{THz}} = c\tau_{\text{THz}}$, c – скорость света), а при наличии нескольких осцилляций в ТГц-импульсе – центральной длиной волны λ_{THz} : $\Lambda_{\text{THz}} = \lambda_{\text{THz}}/2$ (последний случай более близок к настоящему эксперименту). Знак «–» выбирается при попутном распространении лазерного и ТГц-импульсов, знак «+» – при встречном распространении.

Если $L_c \ll L_w^\pm$, то поле «вынужденной» волны ВГ «отслеживает» изменение ТГц-поля, а значит, при перекрытии лазерного и ТГц-импульсов в объеме материала довольно большой толщины L ($L \gg L_w^\pm$) с последующим разбеганием этих импульсов (из-за разных показателей преломления) поле «вынужденной» волны ВГ равно нулю (данный вывод можно также получить, вычисляя интеграл в выражении (2) при условии, что функция G является медленной относительно быстро осциллирующей экспоненты). При перекрытии импульсов вблизи выходной границы слоя материала условие медленности изменения (адиабатичности) нарушается, и ВГ излу-

чается с амплитудой поля, пропорциональной полю ТГц-импульса на выходной грани кристалла в момент прихода лазерного импульса (аналогично переходному излучению). Если L_c сравнимо или больше $L_w^\pm$, то поле «вынужденной» волны ВГ отлично от нуля при наложении лазерного и ТГц-импульсов как в объеме, так и около границы среды.

Для кристалла сапфира $L_c \approx 20$ мкм как для обыкновенной, так и для необыкновенной волн. ТГц-импульс, показанный на рис. 1б, имеет центральную частоту около 1.6 ТГц (рис. 1в), что дает, согласно формуле (5), в случае попутно распространяющихся ТГц и лазерных импульсов $L_w^- \approx 55$ и $L_w^+ \approx 70$ мкм для необыкновенной волны ($\theta = 0^\circ$) и обыкновенной ($\theta = 90^\circ$) соответственно. В случае противоположно распространяющихся импульсов $L_w^+ \approx 20$ мкм для обоих типов волн. Оценки получены для необыкновенной волны при значениях $n_\omega = 1.7436$, $n_{2\omega} = 1.7585$, $n_{\text{ТГц}} = 3.43$, а для обыкновенной волны при $n_\omega = 1.7514$, $n_{2\omega} = 1.7665$, $n_{\text{ТГц}} = 3.08$.

Всплеск сигнала вблизи $t_d = 0$ пс связан с генерацией «переходного» излучения ВГ при наложении ТГц и лазерного импульсов на входной границе кристалла сапфира (ситуация I на рис. 4). Вынужденная волна ВГ не излучается из кристалла, так как $L_c \ll L_w^\pm$ и при распространении в пластине сапфира возбуждающий лазерный импульс постепенно выбегает из ТГц-импульса, достигая выходной границы в отсутствие ТГц электрического поля. Согласно [40], для бесконечно короткого лазерного импульса сигнал ВГ «переходного» излучения как функция времени задержки должен повторять квадрат напряженности электрического поля ТГц-импульса, падающего на образец. Это действительно наблюдается как в расчетных, так и в экспериментальных зависимостях на рис. 3 вблизи $t_d = 0$ пс, но с небольшими отклонениями (см. сравнение экспериментальных и расчетных графиков с кривой $E_{\text{ТГц}}^2$ на рис. 3в и 3г). В расчетных кривых такие отклонения обусловлены конечной длительностью лазерного импульса (это дает ненулевой сигнал второй гармоники при нулевом ТГц-поле), а также не очень сильным (~ 3 раза) превышением L_w^- над L_c (при небольшом изменении в самих временных формах, в частности в соотношениях величин побочных максимумов). Заметим, что сигнал второй гармоники для обыкновенной волны накачки ($\theta = 90^\circ$, рис. 3г) наиболее близко соответствует квадрату ТГц-поля (как в расчетах, так и в эксперименте) по сравнению с сигналом для необыкновенной волны ($\theta = 0^\circ$, рис. 3в) ввиду большего значения L_w^- и, $L_c \ll L_w^-$ как следствие, лучшему выполнению условия.

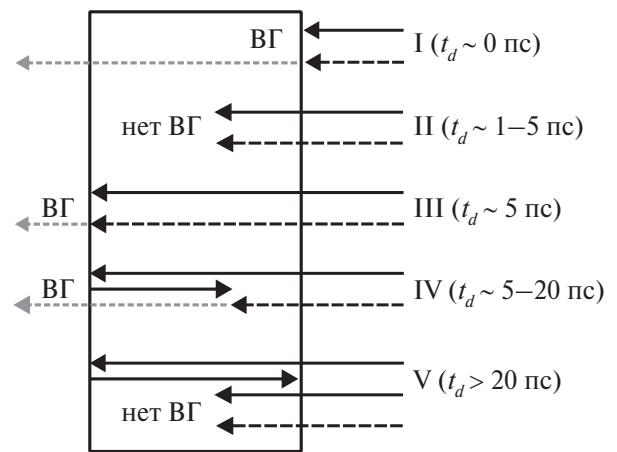


Рис. 4. Иллюстрация генерации индуцированной ВГ в сапфире в различных диапазонах временной задержки t_d : черные сплошные линии со стрелками – ТГц-импульс, черная и серая пунктирные линии со стрелками – фемтосекундный лазерный импульс на основной и удвоенной частотах, ВГ – излучение второй гармоники.

Амплитуда сигнала ВГ при $t_d = 0$ пс определяется, помимо величины ТГц-поля, также и соответствующей компонентой нелинейного тензора третьего порядка $\chi_{zzzz}^{(3)}$ – для необыкновенной и $\chi_{xxxx}^{(3)}$ – для обыкновенной волн накачки. В эксперименте для обеих волн накачки амплитуды ВГ оказались почти равными (см. сравнение сигналов на рис. 3в, 3г). Исходя из этого можно сказать, что для сапфира $\chi_{xxxx}^{(3)} \approx \chi_{zzzz}^{(3)}$ (а исходя из симметрии $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)}$).

При больших временах задержки (t_d от 1 пс до 4–5.5 пс) лазерный и ТГц-импульсы накладываются в объеме кристалла (см. ситуацию II на рис. 4), при этом оптический импульс вначале догоняет, а затем опережает ТГц-импульс. Теоретический расчет дает близкую к нулю величину сигнала второй гармоники из-за адиабатического режима генерации «вынужденной» волны ВГ, когда L_w^- в несколько раз больше L_c ; «переходное» излучение ВГ отсутствует, поскольку в момент прихода лазерного импульса на входную границу образца ТГц-импульс находится уже в кристалле и его поле на границе пренебрежимо мало. В эксперименте подавление ВГ почти до нуля (меньше уровня шума) наблюдалось лишь для обыкновенной волны накачки. Для необыкновенной волны накачки присутствовал небольшой сигнал, модулированный по времени задержки с периодом около 0.5 пс (в ряде измерений для необыкновенной волны амплитуда данного сигнала существенно падала). Возможно, что рассогласование теории и эксперимента объясняется более резким изменением ТГц-поля

в пространстве из-за фокусировки ТГц-пучка, что дает эффективное уменьшение L_w^- . Это нарушает режим адиабатической генерации и приводит к возникновению излучения ВГ. Для обыкновенной волны L_w^- больше, чем для необыкновенной, поэтому данный эффект сказывается меньше и величина сигнала второй гармоники в интервале $t_d \approx 1-5$ пс близка к нулю.

Вблизи $t_d = 5.5$ и 4 пс для необыкновенной и обыкновенной волн накачки соответственно наблюдается резкий всплеск сигнала ВГ. При этих временах лазерный и ТГц-импульсы накладываются на выходной границе кристалла (случай III на рис. 4). Действительно, время задержки, при котором импульсы накладываются на выходной грани слоя длины L , определяется выражением

$$t_d^{\text{exit}} = \frac{L}{c}(n_{\text{THz}} - n_{\omega}).$$

При $L = 1$ мм для необыкновенной и обыкновенной волн накачки получаем $t_d^{\text{exit}} = 5.62$ и 4.16 пс соответственно в точном согласии со значениями времени задержки подъема кривых на графиках рис. 3а, 3б. Резкое возрастание сигнала ВГ объясняется излучением «вынужденной» волны из-за нарушения адиабатического режима на выходной границе сапфира. Заметная модуляция сигнала ВГ связана с высвечиванием хвоста ТГц-импульса через выходную грань, а также интерференцией падающего и отраженного ТГц-импульсов (коэффициент отражения по полю в ТГц-диапазоне составляет около 50%).

Описанная выше динамика генерации ВГ качественно повторяет результаты, полученные ранее для индуцированной ТГц-полем генерации ВГ излучения Ti:сапфир-лазера в слое плавленого кварца [40]. Существенным отличием, наблюдаемым в настоящей работе, является появление квазипостоянного сигнала второй гармоники на временных задержках, следующих после наложения лазерного и ТГц-импульсов на выходной границе, т.е. тогда, когда ТГц-импульс распространяется навстречу лазерному (случай IV на рис. 4). В работе [40] такой сигнал не наблюдался. Объяснение данного факта заключается в том, что при указанных задержках перекрытие встречных лазерного и ТГц-импульсов внутри кристалла сапфира происходит при выполнении условия, когда длина когерентности первой и второй гармоник примерно равна длине разбегания лазерного и ТГц-импульсов ($L_w^+ \approx L_c \approx 20$ мкм), а значит, «вынужденное» поле ВГ может генерироваться довольно эффективно. Математически функция G_{ref} в выражении (3) изменяется на масштабе осцилляции экспоненциальной функции, что при интегрировании выражения (2) дает ненулевой результат.

Время задержки, при котором должен обрываться сигнал ВГ, соответствует условию, когда отраженный ТГц-импульс встречается с лазерным импульсом на входной границе образца, т.е. определяется временем двойного пробега ТГц-импульсом слоя кристалла

$$t_d^{\text{dp}} = \frac{2L}{c}n_{\text{THz}}. \quad (6)$$

Для обыкновенной и необыкновенной волн выражение (6) дает $t_d^{\text{dp}} = 20.5$ и 22.9 пс соответственно, что хорошо согласуется с временем задержки, при котором сигнал ВГ на графиках (рис. 3а, 3б) падает до нуля. Заметим, что по сравнению с экспериментом теоретический расчет дает несколько больший интервал временных задержек, когда излучение ВГ отлично от нуля. Данный факт можно объяснить тем, что в расчетах временная форма отраженного ТГц-поля считалась постоянной, тогда как на практике из-за дисперсии показателя преломления и поглощения временная форма изменяется (см. сравнение временных форм падающего и прошедшего образцов ТГц-импульсов на рис. 1б). Кроме того, при острой фокусировке широкополосного ТГц-импульса в кристалл фазовая скорость может несколько отличаться от скорости плоской волны. В расчетах амплитуда ВГ в интервале $t_d = 8-20$ пс постоянна, что связано с эквивалентностью областей, где происходит перекрытие лазерного и ТГц-импульсов. В эксперименте в указанном интервале сигнал ВГ можно считать почти постоянным, а незначительные модуляции могут быть связаны с отмеченными выше эффектами дисперсии и фокусировки ТГц-импульса. На рис. 3а амплитуда рассчитанного сигнала ВГ хорошо совпадает с экспериментом. На рис. 3б расчет дает примерно в 1.5–2 раза большую величину сигнала, чем в эксперименте. Такое расхождение связано с высокой чувствительностью в расчетах амплитуды сигнала ВГ к отношению величин L_w^+ и L_c (для данного режима генерации).

При $t_d > t_d^{\text{dp}}$ лазерный импульс взаимодействует с отраженным от входной грани ТГц-импульсом (случай V на рис. 4). Генерация ВГ снова переходит в адиабатический режим аналогично временному интервалу $t_d = 1-5$ пс, и излучение ВГ из объема кристалла отсутствует.

На рис. 5 приведен экспериментальный график сигнала ВГ в зависимости от времени задержки t_d между лазерным и ТГц импульсами при азимутальном угле поворота $\theta = 45^\circ$. Амплитуда всплеска при $t_d = 0$ пс примерно в 1.5 раза меньше, чем на рис. 3а, 3б. Это можно объяснить влиянием недиагональных компонент тензора $\chi_{xxx}^{(3)}$, $\chi_{xxz}^{(3)}$, $\chi_{zxx}^{(3)}$, $\chi_{xxx}^{(3)}$, которые дают вклад в не-

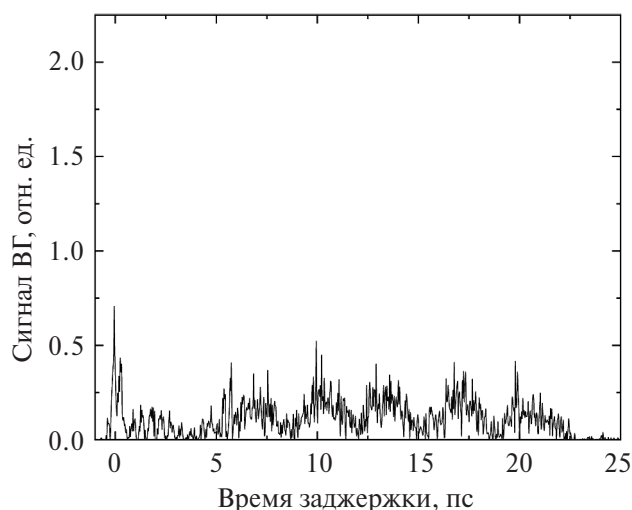


Рис. 5. Экспериментальная зависимость сигнала ВГ от времени задержки между лазерным и ТГц-импульсами для угла поворота $\theta = 45^\circ$ оптической оси кристалла сапфира C относительно поляризации зондирующего и ТГц-полей.

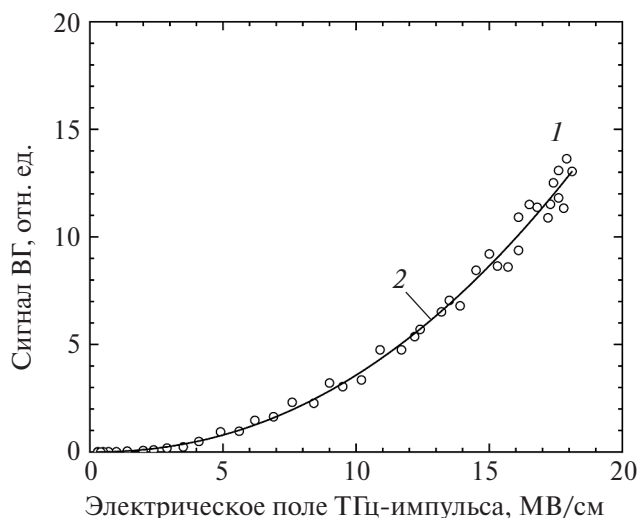


Рис. 6. Экспериментальная зависимость сигнала ВГ в окрестности второго максимума при временной задержке $t_d = 0$ пс от пиковой напряженности электрического поля ТГц-импульса (1) и ее аппроксимация степенной функцией $y = ax^{2.18}$ (2), $a = 0.024$.

линейную поляризацию из-за проекций компонент ТГц и лазерного полей на кристаллографические оси z и x при $\theta = 45^\circ$. Ввиду неизвестного соотношения между диагональными и недиагональными компонентами тензора провести теоретические оценки амплитуды сигнала второй гармоники не представляется возможным. В диапазоне задержек $t_d = 5\text{--}23$ пс, в отличие от рис. 3а, 3б. Вместо П-образной формы сигнала наблюдается меньший в 2–3 раза по амплитуде модулированный сигнал с периодом около 4–4.5 пс. Такую модуляцию можно качественно объяснить вращением поляризации ТГц-поля. Действительно, при $\theta = 45^\circ$ из-за разницы в показателях преломления обыкновенной и необыкновенной волн ($\Delta n_{\text{THz}} = 0.35$) поляризация поля ТГц-волны с длиной волны λ_{THz} поворачивается на угол $\pi/2$ на масштабе

$$d_{\text{THz}} = \frac{\lambda_{\text{THz}}}{2\Delta n_{\text{THz}}}.$$

Для используемого широкополосного ТГц-импульса, у которого λ_{THz} находится в диапазоне от 100 до 600 мкм, это приводит к сложной поляризационно-временной структуре. Тем не менее для оценки можно взять центральную длину волны ТГц-импульса около 190 мкм (частоту 1.6 ТГц), что дает d_{THz} около 270 мкм. Эта же величина в том числе определяет период, на котором большая часть ТГц-импульса приобретает циркулярную поляризацию. Заметим, что поляризация лазерного излучения меняется с периодом $d_\omega = \lambda_\omega / (2\Delta n_\omega) = 80$ мкм, что более чем в 3 раза

меньше d_{THz} , но в то же время в 4 раза больше L_c и L_w^+ . При прохождении лазерным импульсом области ТГц-поля с разной поляризацией (линейной или циркулярной), очевидно, существенно изменится динамика генерации ВГ. Наблюдаются четыре подъема сигнала ВГ (рис. 5), а значит, с учетом длины кристалла 1 мм пространственный период составляет около 250 мкм, что хорошо согласуется с величиной d_{THz} .

На рис. 6 представлена зависимость индуцированного ТГц-импульсом изменения сигнала ВГ для временной задержки $t_d = 0$ пс от пиковой напряженности электрического поля ТГц-импульса. В диапазоне напряженностей электрического поля $E_{\text{THz}} = 0.4\text{--}18$ МВ/см зависимость сигнала ВГ хорошо аппроксимируется степенной функцией с показателем степени, близким к 2, что согласуется с теоретической зависимостью $W_{2\omega} \sim E_{\text{THz}}^2$ (см. (4) при учете (2)) и говорит о малости более сильных по ТГц-полю нелинейных эффектов (например, проявление тензора $\chi^{(5)}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены комплексные экспериментальные и теоретические исследования генерации второй оптической гармоники на длине волны 620 нм при коллинеарном распространении фемтосекундного лазерного и пикосекундного ТГц-импульсов в кристалле сапфира. Измерена энергия ВГ в зависимости от времени задержки между лазерным и ТГц-импульсами при различных ори-

ентациях оптической оси кристалла относительно поляризаций излучений накачки. Обнаружена ранее ненаблюдаемая генерация ВГ при встречном распространении инфракрасного лазерного и ТГц-импульсов в кристалле сапфира. Показано, что этот эффект обусловлен нарушением условия малости длины когерентности первой и второй гармоник по сравнению с длиной разбегаания лазерного и ТГц-импульсов в сапфире.

Эксперименты выполнены на уникальной тераваттной хром-форстеритовой лазерной системе (УНУ «ЛТФК») в центре коллективного пользования «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН. Экспериментальные исследования выполнены в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект «Физика высоких плотностей энергии») и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-00270-24-00). Теоретическая часть работы профинансирована Министерством науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ИПФ РАН (проект № FFUF-2024-0030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salén P., Basini M., Bonetti S., Hebling J., Krasilnikov M., Nikitin A.Y., Shamuilov G., Tibai Z., Zhaunerchyk V., Goryashko V. Matter Manipulation with Extreme Terahertz Light: Progress in the Enabling THz Technology // *Phys. Rep.* 2019. V. 836–837. P. 1.
2. Amini T., Jahangiri F., Ameri Z., Hemmatian M.A. A Review of Feasible Applications of THz Waves in Medical Diagnostics and Treatments // *J. Lasers Med. Sci.* 2021. V. 12. № 1. P. e92.
3. Song Q., Chen J., Wang Y., Gao F., Zhang B. Ultra-sensitive Terahertz Introduced Harmonic Emission Towards Terahertz Detection // *Infrared Phys. Technol.* 2023. V. 133. P. 104868.
4. Vella A., Houard J., Arnoldi L., Tang M., Boudant M., Ayoub A., Normand A., Da Costa G., Hideur A. High-resolution Terahertz-driven Atom Probe Tomography // *Sci. Adv.* 2021. V. 7. № 7. P. 1.
5. Zhang Y., Li K., Zhao H. Intense Terahertz Radiation: Generation and Application // *Front. Optoelectron.* 2021. V. 14. № 1. P. 4.
6. Vicario C., Jazbinsek M., Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Ashitkov S.I., Agranat M.B., Hauri C.P. High Efficiency THz Generation in DSTMS, DAST, and OH1 Pumped by Cr:Forsterite Laser // *Opt. Express.* 2015. V. 23. № 4. P. 4573.
7. Shalaby M., Hauri C.P. Demonstration of a Low-frequency Three-dimensional Terahertz Bullet with Extreme Brightness // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 5976.
8. Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B., Fortov V.E., Jazbinsek M., Hauri C.P. Generation of Strong-field Spectrally Tunable Terahertz Pulses // *Opt. Express.* 2020. V. 28. № 23. P. 33921.
9. Seo M., Mun J.-H., Heo J., Kim D.E. High-efficiency Near-infrared Optical Parametric Amplifier for Intense, Narrowband THz Pulses Tunable in the 4 to 19 THz Region // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. № 1. P. 16273.
10. Meng X., Wang K., Yu X., Ding Y., Zeng Y., Lin T., Feng R., Li W., Liu Y., Tian Y., Song L. Generation and Characterization of Intense Terahertz Pulses from DSTMS Crystal // *Opt. Express.* 2023. V. 31. № 15. P. 23923.
11. Fülöp J.A., Ollmann Z., Lombosi C., Skrobel C., Klingebiel S., Pálfalvi L., Krausz F., Karsch S., Hebling J. Efficient Generation of THz Pulses with 04 mJ Energy // *Opt. Express.* 2014. V. 22. № 17. P. 20155.
12. Nazarov M.M., Shcheglov P.A., Teplyakov V.V., Chashchin M.V., Mitrofanov A.V., Sidorov-Biryukov D.A., Panchenko V.Y., Zheltikov A.M. Broadband Terahertz Generation by Optical Rectification of Ultrashort Multiterawatt Laser Pulses near the Beam Breakup Threshold // *Opt. Lett.* 2021. V. 46. № 23. P. 5866.
13. Zhang B., Ma Z., Ma J., Wu X., Ouyang C., Kong D., Hong T., Wang X., Yang P., Chen L., Li Y., Zhang J. 1.4-mJ High Energy Terahertz Radiation from Lithium Niobates // *Laser Photon. Rev.* 2021. V. 15. № 3. P. 2000295.
14. Wu X., Kong D., Hao S., Zeng Y., Yu X., Zhang B., Dai M. et al. Generation of 13.9-mJ Terahertz Radiation from Lithium Niobate Materials // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. № 23. P. 1.
15. Sun W., Wang X., Zhang Y. Terahertz Generation from Laser-induced Plasma // *Opto-Electronic Sci.* 2022. V. 1. № 8. P. 220003.
16. Koulouklidis A.D., Gollner C., Shumakova V., Fedorov V.Y., Pugžlys A., Baltuška A., Tzortzakis S. Observation of Extremely Efficient Terahertz Generation from Mid-infrared Two-Color Laser Filaments // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 292.
17. Dey I., Jana K., Fedorov V.Y., Koulouklidis A.D., Mondal A., Shaikh M., Sarkar D., Lad A.D., Tzortzakis S., Couairon A., Kumar G.R. Highly Efficient Broadband Terahertz Generation from Ultrashort Laser Filamentation in Liquids // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 1.
18. Lei H.-Y., Sun F.-Z., Wang T.-Z., Chen H., Wang D., Wei Y.-Y., Ma J.-L., Liao G.-Q., Li Y.-T. Highly Efficient Generation of GV/m-level Terahertz Pulses from Intense Femtosecond Laser-foil Interactions // *iScience.* 2022. V. 25. № 5. P. 104336.
19. Bilyk V., Ilyin N., Mishina E., Ovchinnikov A., Chefonov O., Mukhortov V. Nonlinear Terahertz Pulse Induced Polarization Dynamics in Ferroelectric Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ Thin Film // *Scr. Mater.* 2022. V. 214. P. 114687.
20. Brekhov K., Bilyk V., Ovchinnikov A., Chefonov O., Mukhortov V., Mishina E. Resonant Excitation of the Ferroelectric Soft Mode by a Narrow-band THz Pulse // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. № 13. P. 1961.
21. Giorgianni F., Sakai J., Lupi S. Overcoming the Thermal Regime for the Electric-field Driven Mott Transition in Vanadium Sesquioxide // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 1159.

22. *Giorgianni F., Udina M., Cea T., Paris E., Caputo M., Radovic M., Boie L., Sakai J., Schneider C.W., Johnson S.L.* Terahertz Displacive Excitation of a Coherent Raman-active Phonon in V_2O_3 // *Commun. Phys.* 2022. V. 5. № 1. P. 103.
23. *Fiebig M., Pavlov V.V., Pisarev R.V.* Second-harmonic Generation as a Tool for Studying Electronic and Magnetic Structures of Crystals: Review // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2005. V. 22. № 1. P. 96.
24. *Mishina E., Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Sigov A., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Kimel A.* Ultrafast Polarization Switching of $(BaSr)TiO_3$ Thin Film by a Single-period Terahertz Pulse in a Vicinity of Phase Transition // *Ferroelectrics*. 2018. V. 532. № 1. P. 199.
25. *Grishunin K.A., Ilyin N.A., Sherstyuk N.E., Mishina E.D., Kimel A., Mukhortov V.M., Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B.* THz Electric Field-Induced Second Harmonic Generation in Inorganic Ferroelectric // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 687.
26. *Li X., Peng P., Dammak H., Geneste G., Akbarzadeh A., Prosandeev S., Bellaiche L., Talbayev D.* Terahertz Pulse Induced Second Harmonic Generation and Kerr Effect in the Quantum Paraelectric $KTaO_3$ // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 107. № 6. P. 64306.
27. *Бодров С.Б., Корытин А.И., Сергеев Ю.А., Степанов А.Н.* Генерация второй гармоники оптического излучения в кристаллах типа цинковой обманки при комбинированном воздействии фемтосекундного оптического и сильного терагерцового полей // *Квант. электроника*. 2020. Т. 50. № 5. С. 496.
28. *Ding Y., Zeng Y., Yu X., Liu Z., Qian J., Li Y., Peng Y., Song L., Tian Y., Leng Y., Li R.* Terahertz-assisted Even Harmonics Generation in Silicon // *iScience*. 2022. V. 25. № 2. P. 103750.
29. *Chefonov O.V., Ovchinnikov A.V., Sitnikov D.S., Agranat M.B.* Focal Spot Imaging of Terahertz Subpicosecond Pulse by THz-Field-Induced Optical Second Harmonic Generation // *High Temp.* 2019. V. 57. № 1. P. 137.
30. *Tanaka S., Murotani Y., Sato S.A., Fujimoto T., Matsuda T., Kanda N., Matsunaga R., Yoshinobu J.* Gapless Detection of Broadband Terahertz Pulses Using a Metal Surface in Air Based on Field-induced Second-harmonic Generation // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. № 25. 251101.
31. *Krauspe P., Banerji N., Réhault J.* Effective Detection of Weak Terahertz Pulses in Electro-optic Sampling at Kilohertz Repetition Rate // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2020. V. 37. № 1. P. 127.
32. *Bodrov S.B., Stepanov A.N., Burova E.A., Sergeev Y.A., Korytin A.I., Bakunov M.I.* Terahertz-field-induced Second Harmonic Generation for Nonlinear Optical Detection of Interfaces Buried in Transparent Materials // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 119. № 22. 221109.
33. *Sanjuan F., Tocho J.O.* Optical Properties of Silicon, Sapphire, Silica, and Glass in the Terahertz Range // *Opt. InfoBase Conf.* 2012. № 3. P. 4.
34. *Sajadi M., Wolf M., Kampfrath T.* Terahertz-field-induced Optical Birefringence in Common Window and Substrate Materials // *Opt. Express*. 2015. V. 23. № 22. P. 28985.
35. *Rogalin V.E., Kaplunov I.A., Kropotov G.I.* Optical Materials for the THz Range // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. № 6. P. 1053.
36. *Liu J., Lyu W., Deng X., Wang Y., Geng H., Zheng X.* Material and Thickness Selection of Dielectrics for High Transmittance Terahertz Window and Metasurface // *Opt. Mater.* 2022. V. 127. P. 112219.
37. *Subkhangulov R.R., Mikhaylovskiy R.V., Zvezdin A.K., Kruglyak V.V., Rasing T., Kimel A.V.* Terahertz Modulation of the Faraday Rotation by Laser Pulses via the Optical Kerr Effect // *Nat. Photonics*. 2016. V. 10. № 2. P. 111.
38. *Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Chefonov O., Agranat M., Mishina E., Kimel A.V.* Transient Second Harmonic Generation Induced by Single Cycle THz Pulses in $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/MgO$ // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 697.
39. *ефонов О.В., Овчинников А.В., Агранат М.Б.* Генерация второй оптической гармоники под действием узкополосных терагерцовых импульсов в антиферромагнетике NiO // *TBT*. 2023. Т. 61. № 6. С. 920.
40. *Bodrov S.B., Sergeev Y.A., Korytin A.I., Burova E.A., Stepanov A.N.* Terahertz Pulse Induced Femtosecond Optical Second Harmonic Generation in Transparent Media with Cubic Nonlinearity // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2020. V. 37. № 3. P. 789.
41. *Агранат М.Б., Ашитков С.И., Иванов А.А., Кнященко А.В., Овчинников А.В., Фортков В.Е.* Тераваттная фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите // *Квант. электроника*. 2004. Т. 34. № 6. С. 506.
42. *Wang X.C., Lim G.C., Zheng H.Y., Ng F.L., Liu W., Chua S.J.* Femtosecond Pulse Laser Ablation of Sapphire in Ambient Air // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 228. № 1–4. P. 221.
43. *Boyd R.W.* *Nonlinear Optics*. Elsevier, 2020. 634 p.
44. *Weber M.J.* *Handbook of Optical Materials*. CRC Press, 2018. 536 p.
45. *Russell E.E., Bell E.E.* Optical Constants of Sapphire in the Far Infrared // *J. Opt. Soc. Am.* 1967. V. 57. № 4. P. 543.

УДК 544.032.65; 57.017.642

ВЛИЯНИЕ ПРОТОКОЛА КРИОКОНСЕРВАЦИИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОХИРУРГИИ БЛЕСТЯЩЕЙ ОБОЛОЧКИ ЭМБРИОНОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2024 г. Д. С. Ситников *, Д. Е. Мухдина

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

*E-mail: Sitnik.ds@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 05.07.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Объектом исследования в настоящей работе являлась блестящая оболочка эмбриона мыши, подвергнутого процедурам витрификации и разморозки (крио-эмбрион). Диссекция оболочки осуществлялась лазерными импульсами фемтосекундной длительности видимого диапазона спектра (длина волны излучения — 514 нм, длительность — 280 фс, частота следования импульсов — 2.5 кГц). Исследована зависимость ширины надреза D , формируемого лазерным излучением на блестящей оболочке эмбриона, от интенсивности I лазерных импульсов и скорости v перемещения луча. Полученные результаты были сопоставлены с данными для эмбрионов, не подвергавшихся процедуре криоконсервации («свежие» эмбрионы). Примененный статистический метод анализа (ANCOVA, или ковариационный анализ) продемонстрировал отсутствие статистической разницы в значениях зависимостей $D(I, v)$ для двух групп: свежих и крио-эмбрионов. Таким образом, параметры лазерного излучения для микрохирургии свежих эмбрионов подходят для диссекции блестящей оболочки эмбрионов, подвергнутых процедурам витрификации и разморозки.

DOI: 10.31857/S0040364424050131

ВВЕДЕНИЕ

Блестящая оболочка, или *zona pellucida* (ZP), представляет собой прозрачную эластичную гликопротеиновую оболочку, окружающую яйцеклетку, и выполняет ряд важнейших функций на стадии оогенеза, оплодотворения и преимплантационного развития. Хетчинг (вылупление, от англ. hatching) — этап разрыва блестящей оболочки и выхода эмбриона для последующей имплантации в стенку матки. Самостоятельный хетчинг может быть затруднен в силу ряда причин, включая нарушение выработки ферментов, отвечающих за лизис оболочки, или наличие более толстой оболочки (например, более 18 мкм у человека [1]). Для решения этой проблемы в современных клиниках репродуктивной медицины специалисты применяют локальную микрохирургию ZP с использованием миллисекундных лазерных диссекторов — вспомогательный лазерный хетчинг (ВЛХ). Поглощение лазерного импульса приводит к локальному нагреву среды

в области фокусировки до нескольких сотен градусов [2] и разрушению белков оболочки. Размер области диссекции зависит от энергии лазерного импульса и составляет от 5 до 20 мкм. В силу возможного риска термического повреждения клеток эмбриона, прилегающих к оболочке, данную процедуру рекомендовано выполнять на ранних сроках развития эмбриона, для которых характерно большее расстояние (~20 мкм [3]) между клетками и оболочкой, называемое перивителлиновым пространством.

Альтернативой коммерческим диссекторам могут служить фемтосекундные лазеры, успешно применяемые для решения актуальных задач биологии развития и репродуктивной медицины (см. обзоры [4, 5]). Нелинейные механизмы поглощения фемтосекундного лазерного излучения в водной среде [6, 7] позволяют локализовать область лазерного воздействия и сформировать надрез на блестящей оболочке шириной меньше геометрического размера сфокусированного лазерного излучения. Предельная

локализация (надрез шириной ~ 1 мкм) сделала возможным развитие технологии бесконтактной лазерной гравировки преимплантационных эмбрионов [8, 9] для их индивидуальной маркировки. Процесс локального нарушения целостности ZP фемтосекундными импульсами носит нетепловой характер — увеличение температуры в области фокусировки составляет единицы градусов, а сам процесс нагрева и остывания имеет субмикросекундную длительность [10]. Делikatность фемтосекундного воздействия позволила разработать технологию управляемого вспомогательного лазерного хетчинга [11], выполняемую на поздней стадии развития эмбриона (стадии бластоцисты) без нарушения динамики его развития, а также продемонстрировать возможность бесконтактной биопсии с его использованием [12].

В клинической практике в циклах экстракорпорального оплодотворения все чаще применяют технологию криоконсервации эмбрионов, что позволяет отложить процедуру переноса на более поздний срок или сохранить их для повторной беременности. Одной из особенностей эмбрионов после цикла заморозки/разморозки является изменение физико-химических свойств их ZP. Речь идет о гипотезе так называемого уплотнения/затвердевания блестящей оболочки [13]. С этой точки зрения интерес представляет исследование влияния процедуры криоконсервации эмбрионов на результат микрохирургии с использованием фемтосекундных лазерных импульсов, а также сравнение диапазона значений параметров лазерного воздействия при диссекции свежих и крио-эмбрионов.

Объектом исследования в настоящей работе является блестящая оболочка эмбриона, подвергнутого процедуре витрификации и последующей заморозке (здесь и далее обозначаемого как крио-эмбрион). Витрификация — это один из способов заморозки эмбриона, отличающийся большой скоростью понижения температуры и позволяющий свести к минимуму формирование кристаллов льда и избежать повреждения клеток. Вопрос влияния параметров лазерного излучения на формируемый надрез блестящей оболочки был ранее изучен для фемтосекундных импульсов как видимого ($\lambda = 514$ нм) [14], так и инфракрасного ($\lambda = 1028$ нм) [15] диапазонов спектра. Было показано, что надрез заданной ширины D может быть получен при различном сочетании таких параметров, как энергия фемтосекундных импульсов E и скорость перемещения лазерного луча v . Для описания полученных зависимостей были построены функционалы $D(E, v)$. Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния указанных параме-

тров лазерного воздействия на ширину надреза блестящей оболочки крио-эмбрионов, а также сравнение полученных результатов с данными для эмбрионов, не подвергнутых процедуре заморозки/разморозки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для микрохирургии эмбрионов использовалась установка «Фемтосекундный лазерный скальпель-оптический пинцет» [16, 17], представленная на рис. 1. Источником излучения служил фемтосекундный лазер ТЕТА (ООО «Авеста Проект»), генерирующий лазерные импульсы длительностью $\tau = 280$ фс с энергией $E = 330$ мкДж с частотой следования $f \leq 2.5$ кГц. В нелинейном кристалле DKDP (дейтерированный дигидрофосфат калия, KD_2PO_4) происходило удвоение частоты и преобразование инфракрасного излучения ($\lambda = 1028$ нм) в видимое с длиной волны $\lambda = 514$ нм. Энергия лазерных импульсов в эксперименте регулировалась с помощью узла, представляющего собой поляризационный ослабитель, расположенный между источником и кристаллом DKDP. Лазерное излучение, заведенное в боковой порт инвертированного микроскопа Olympus IX-71, фокусировалось микрообъективом $20\times UPlanFL$, $NA = 0.5$ (Olympus) в пятно радиусом $r_0 = 1.42$ мкм по уровню $1/e$ от максимума интенсивности. Подробное описание методики измерения размера пятна изложено в [15].

Микрохирургия эмбрионов проводилась в специальных чашках Петри со стеклянным

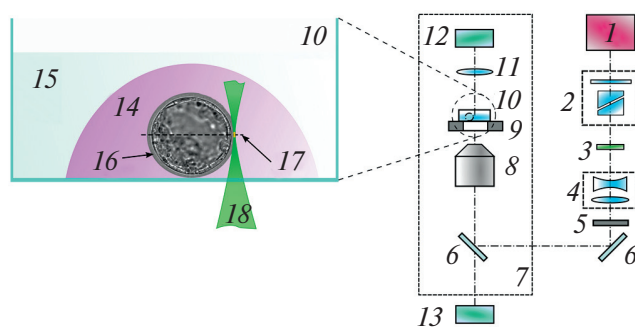


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — фемтосекундный лазер, 2 — поляризационный ослабитель, 3 — кристалл DKDP, 4 — телескоп, 5 — механический прерыватель лазерного излучения, 6 — зеркала на длину волны лазерного излучения, 7 — инвертированный микроскоп, 8 — микрообъектив, 9 — моторизованный предметный столик, 10 — чашка Петри с эмбрионом, 11 — конденсор микроскопа, 12 — осветитель, 13 — видеокамера, 14 — капля питательной среды, 15 — минеральное масло, 16 — эмбрион, 17 — экваториальная плоскость, 18 — лазерный луч.

дном толщиной 170 мкм (кат. № 200350, SPL Lifesciences). Эмбрионы рассаживались в капли питательной среды (по три штуки в каждую каплю). Для предотвращения испарения капли покрывались слоем жидкого парафинового масла (ПанЭко, категория № Э0350-160). Чашка Петри, установленная на моторизованном предметном столике микроскопа (Märzhäuser Wetzlar), перемещалась относительно неподвижного лазерного луча. Излучение фокусировалось в экваториальной плоскости — плоскости максимального сечения эмбриона. Его изображение, регистрируемое камерой DFK 72AUC02 (The Imaging Source), выводилось на экран персонального компьютера. Оператор задавал траекторию движения лазерного луча поверх изображения эмбриона в специализированном программном обеспечении, управляющем работой лазера и моторизованного столика. Микрохирургия эмбриона осуществлялась в автоматизированном режиме.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОЦЕНКА ШИРИНЫ НАДРЕЗА

Объектом исследования служили эмбрионы мыши, предварительно прошедшие цикл заморозки/разморозки (далее крио-эмбрионы), находящиеся как на четырехклеточной стадии развития, так и стадии морулы. Блестящая оболочка эмбриона на рассматриваемых стадиях не подвергается ни механическим растягивающим напряжениям, ни воздействию протеаз, размягчающих ЗР при вылуплении. Последние вырабатываются клетками трофэктодермы бластоцисты (см. работы [18, 19] и приводимые в них ссылки), которые отсутствуют у морулы и эмбрионов более ранних стадий. Указанные факторы свидетельствуют о неизменности толщины оболочки и ее свойств, а следовательно, о пригодности эмбрионов на выбранных этапах развития для задач исследования. Были отображены

эмбрионы в количестве 10 штук, остановившиеся в своем развитии и не вошедшие ни в экспериментальную, ни в контрольную группы в предыдущем исследовании [20]. Подробная информация о получении эмбрионов и их культивировании изложена в работе [21], протокол криоконсервации—разморозки представлен в Приложении к работе [20]. Эмбрионы на ранней стадии развития представляют собой удобный объект для исследования. Их морфология обеспечивает достаточно большое расстояние (около 10 мкм) между клетками и оболочкой эмбриона, что позволяет избежать повреждения клеток при поиске оптимальных параметров лазерного воздействия. Сама оболочка имеет большую ширину (8–10 мкм), что удобно при оценке ширины формируемого лазерного надреза.

Диссекция блестящей оболочки осуществлялась последовательностью лазерных импульсов при линейном перемещении эмбриона относительно лазерного луча с заданной скоростью v в радиальном направлении от внешней границы блестящей оболочки эмбриона к внутренней. На рис. 2 представлена микрофотография фрагмента оболочки эмбриона после выполнения серии надрезов при различной энергии лазерных импульсов E ; скорость луча $v = 0.01$ мм/с и частота импульсов $f = 2.5$ кГц.

Для определения ширины надреза строился профиль сечения его изображения (перпендикулярно надрезу), который представлял собой зависимость яркости от пространственной координаты (подробнее см. [15]). При определении ширины выполненного надреза D осуществлялось осреднение измерений по 50 сечениям, обозначенным прямоугольником на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Надрезы на блестящей оболочке крио-эмбрионов становились видимыми при достижении определенного значения энергии лазерных импульсов $E_{\min}$, которое было тем больше, чем выше была скорость перемещения луча. Данное наблюдение полностью соответствует результатам, полученным в предыдущем исследовании со свежими эмбрионами [14]. Максимально допустимые рабочие значения $E_{\max}$ ограничивались энергией лазерных импульсов, вызывающих оптический пробой водной среды $E_{\text{ОВ}}$, и не превосходили эту энергию ($E_{\max} < E_{\text{ОВ}}$). Последний приводил к формированию парового пузыря, который мог отбросить эмбрион в сторону. Другая опасность для эмбриона состояла в том, что возникновение пузыря в толще блестящей оболочки в непосредственной близости к внутренней границе ЗР сопровождалось повреждением мембраны близлежащих клеток и

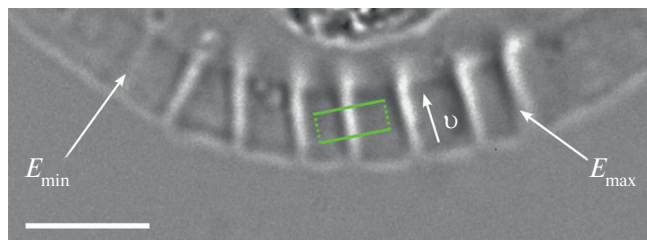


Рис. 2. Микрофотография фрагмента блестящей оболочки эмбриона после выполнения микрохирургии при различной энергии лазерных импульсов ($v = 0.01$ мм/с, $f = 2.5$ кГц); $E_{\min} = 30$ нДж, $E_{\max} = 68$ нДж; масштабная линейка — 25 мкм; прямоугольником отмечена область для построения профилей сечения.

вытеканием их содержимого в полость оболочки. Полученные в настоящей работе значения энергии, пригодные для микрохирургии ZP (от $E_{\min} = 30$ нДж до $E_{\max} = 68$ нДж), оказались выше соответствующих значений для свежих эмбрионов ($E_{\min} = 19$ нДж, $E_{\max} = 51$ нДж [14]). Данный факт является следствием большего значения радиуса пучка ($r_0 = 1.42$ мкм против $r_0 = 1.12$ мкм в [14]). Поэтому для сравнения результатов микрохирургии в разных исследованиях целесообразно от энергии перейти к параметру импульса, отнесенному к площади, такому как интенсивность. При аппроксимации временной формы импульса, а также пространственного распределения его плотности мощности функцией Гаусса значение интенсивности может быть оценено по формуле [22]

$$I = \frac{2\tau_d \sqrt{\ln 2} E}{\sqrt{\pi} \pi r_0^2 \tau} = \frac{0.94 \tau_d E}{\pi r_0^2 \tau},$$

где $\tau_d = 0.95$ — коэффициент пропускания дна чашки Петри на длине волны лазерного излучения.

Интенсивности $I_{\text{ОВ}}$, при которых в эксперименте наблюдался оптический пробой, сопровождавшийся формированием пузырей, в случае свежих и крио-эмбрионов оказались достаточно близки: 4.7 и 4.5 ТВт/см² соответственно (значения энергии составили $E_{\text{ОВ}} \approx 90$ нДж здесь и $E_{\text{ОВ}} \approx 58$ нДж в работе [14], в которой область энергий при пробое обозначена на рис. 3 как ОВ). В работе [23], посвященной экспериментальному исследованию оптического пробоя воды лазерными импульсами фемтосекундной длительности, значение пороговой интенсивности на длине волны $\lambda = 520$ нм составило $I_{\text{th}} \approx 3$ ТВт/см². В качестве критерия оптического пробоя в указанной работе использовалось образование кавитационного пузырька, радиус которого составлял ~ 250 нм; с ростом энергии импульса размер пузырька увеличивался. Интенсивности, соответствующие формированию пузыря размером ~ 5 мкм, в настоящей статье и в [23] совпадают с погрешностью 10%: 4.5 и 4.1 ТВт/см² соответственно. Различие в значениях интенсивности можно объяснить использованием в работе [23] высококачественной оптики с большей числовой апертурой $NA = 0.8-0.9$, обеспечивавшей фокусировку лазерного излучения в пятно, близкое по качеству к дифракционному.

Минимальные энергии лазерных импульсов в экспериментах со свежими и крио-эмбрионами при одинаковых значениях скорости луча и частоте следования импульсов ($v = 0.01$ мм/с, $f = 2.5$ кГц), при которых в толще блестящей оболочки эмбрионов визуализировался надрез, соответствовали интенсивности

$I_{\min} \approx 1.53 \pm 0.05$ ТВт/см². Таким образом, именно интенсивность лазерных импульсов является адекватным параметром для сравнения индуцированных эффектов при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов как на блестящую оболочку эмбриона, так и на водную среду. Интенсивности, пригодные для микрохирургии блестящей оболочки эмбриона, должны быть меньше порога оптического пробоя среды, в которой он находится.

Ширина надреза определяется совокупностью параметров, включающих радиус перетяжки лазерного пучка r_0 , скорость его перемещения v и частоту следования f , которые определяют пространственное перекрытие лазерных импульсов при перемещении по траектории $D \sim r_0 f/v$. Для определения диапазона допустимых параметров лазерного воздействия была проведена серия экспериментов при различных значениях скорости v и фиксированной частоте $f = 2.5$ кГц. Исследования $D(v)$ были проведены для трех значений интенсивности лазерных импульсов: $I = 1.3$ ТВт/см² (значение, близкое к минимальному, при котором на блестящей оболочке эмбриона замечен эффект лазерного воздействия при $v = 0.005$ мм/с), 2.4 и 2.8 (серии 4–6 на рис. 3 соответственно).

Одна из целей настоящего исследования заключалась в сравнении ширины формируемого надреза для групп свежих и крио-эмбрионов. Для сопоставления значений указанных групп зависимости $D(E)$, полученные в [14] для свежих эмбрионов, были пересчитаны в зависимости $D(I)$. Для наглядности маркеры для каждого из трех значений интенсивности выделены цветом (черный, красный и синий). Дополнительно на график нанесены линии — аппроксимации экс-

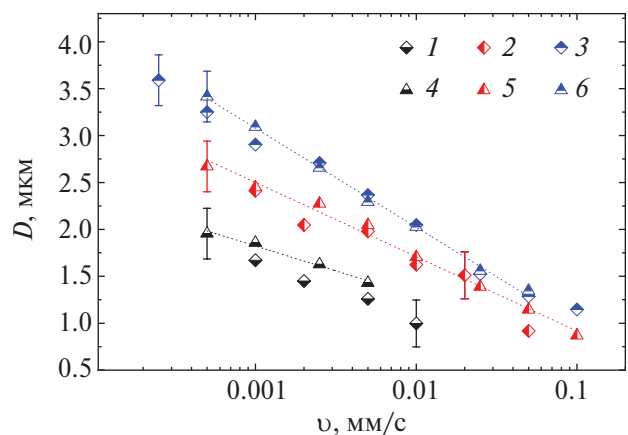


Рис. 3. Зависимости ширины надреза ZP от скорости лазерного пучка $D(v)$ при различных значениях интенсивности I : 1 — свежие эмбрионы, $I = 1.4$ ТВт/см²; 2 — 2; 3 — 2.75; 4 — крио-эмбрионы, $I = 1.3$ ТВт/см²; 5 — 2.4; 6 — 2.8.

периментальных данных крио-группы уравнением линейной регрессии по переменной $\lg(v)$, значения коэффициентов которой представлены в табл. 1:

$$D(v) = \beta_1 - \beta_2 \lg(v).$$

Сравнение надрезов при близких интенсивностях в сериях для свежих и крио-эмбрионов показало, что значения ширины надреза совпадают в пределах погрешности измерений с тенденцией к небольшому (~ 0.25 мкм) увеличению для крио-эмбрионов.

ANCOVA (от англ. analysis of covariance) – модель дисперсионного анализа, позволяющая проводить сравнение средних значений одной непрерывной зависимой переменной по двум или более независимым переменным (факторам) и определять эффекты взаимодействий ковариат и ковариат с факторами. Ковариата – это переменная, которая потенциально связана с целевой (зависимой) переменной, но ее влияние не является целью проводимого анализа. Факторная переменная делит генеральную совокупность на группы. ANCOVA позволяет проверить нулевую гипотезу о влиянии других переменных на средние значения единственной зависимой переменной в различных группах [24].

В настоящей работе ANCOVA использовалась для определения статистической разницы результатов микрохирургии в группах свежих и крио-эмбрионов. Зависимой переменной вы-

ступала ширина надреза D ; значения интенсивности I и скорости v служили ковариатами в модели, а фактор «group», принимающий значение 1 или 2, делил совокупность данных на две группы: 1) свежие и 2) крио-эмбрионы (1–3 и 4–6 на рис. 3). Для решения данной задачи использовалась функция *ancova* из пакета *pingouin* [25] для языка python, входной набор данных для которой представлен в табл. 2 (маркеры 1–3 и 4–6 на рис. 3; по 19 значений в группе). Каждое из 19 значений в группе было получено путем осреднения по 50 профилям сечений изображения соответствующего надреза (как на рис. 2).

Результатом ANCOVA являются вычисленные значения сумм квадратов (SS, sums of squares), степеней свободы (DF, degrees of freedom), значения F -критерия (F -statistics), нескорректированного уровня значимости (p -unc, uncorrected p -values) и частичного эта-квадрата (np^2 , partial eta-squared). Все перечисленные значения приведены в табл. 3.

Здесь np^2 – это метрика размера эффекта, показывающая долю вариации в зависимой переменной, которая объясняется конкретным фактором или ковариатой. Она варьируется от 0 до 1 и интерпретируется так: 0.01 – малый эффект, 0.06 – средний эффект, 0.14 и выше – сильный эффект. $DF = 1$ означает, что в этом анализе имеется одна степень свободы, которая соответствует количеству уровней группы минус один. В контексте дисперсионного анализа и ANCOVA одна степень свободы указывает на наличие двух уровней в факторе (в данном случае две группы сравнения). Значение $SS = 0.022496$ говорит о том, что вклад группы в общую дисперсию низкий. F -критерий сравнивает вариативность между группами и вариативность внутри них. Значение $F = 1.13$ для фактора «group» указывает, что дисперсия, связанная с этим фактором, практически равна дисперсии ошибки, т.е. фактору «group» не удастся внести значимый вклад в общую вариативность зависимой переменной D . Поскольку значение $p = 0.29$ для «group» больше заданного уровня $p = 0.05$, а значение F – низкое, нулевая гипотеза об отсутствии статистически значимых различий между группами свежих и крио-эмбрионов считается верной. Большое значение $F = 304.1$ и крайне низкое $p = 1.57 \times 10^{-18}$ показывают, что ковариата I является значимым предиктором, который существен-

Таблица 1. Коэффициенты линейной регрессии для крио-эмбрионов

I , ТВт/см ²	1.3	2.4	2.8
β_1	2.23 ± 0.14	0.12 ± 0.07	-0.09 ± 0.06
β_2	0.53 ± 0.05	0.79 ± 0.03	1.05 ± 0.02

Таблица 2. Данные для ANCOVA

№ значения	D , мкм	I , ТВт/см ²	$\lg(v)$, [мм/с]	Группа
1	1.34607	2.80351	–1.30103	1
2	1.55857	2.80351	–1.60206	1
3	2.02607	2.80351	–2.00000	1
...				
37	1.45031	1.40202	–2.60206	2
38	1.67147	1.40202	–3.00000	2

Таблица 3. Результаты ANCOVA

	SS	DF	F	p -unc	np^2
Group	0.022496	1	1.133907	0.29	0.032
I	6.033028	1	304.096406	1.57×10^{-18}	0.899
v	14.651584	1	738.517025	1.21×10^{-24}	0.956

но влияет на зависимую переменную D , что наглядно продемонстрировано на рис. 3. Значение $np^2 = 0.899$ — почти 90% дисперсии объяснены этой ковариатой, что указывает на очень сильный эффект. Аналогичные результаты получены и по ковариате v : $F = 738.52$ и $p = 1.21 \times 10^{-24}$ свидетельствуют о сильнейшем влиянии v на ширину надреза D , а $np^2 = 0.956$ — что ковариата v обуславливает около 95.6% вариации.

Таким образом, можно утверждать, что процедуры витрификации и разморозки эмбрионов не оказывают влияния на результат микрохирургии блестящей оболочки эмбриона. Полученные ранее значения параметров лазерного воздействия для свежих эмбрионов подходят для диссекции ZP крио-эмбрионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было выполнено исследование зависимости ширины формируемого надреза на блестящей оболочке эмбриона от параметров лазерного воздействия для эмбрионов, подвергнутых процедуре витрификации и разморозки. Микрохирургия оболочки осуществлялась фемтосекундными лазерными импульсами длительностью 280 фс, следующими с частотой 2.5 кГц, на длине волны излучения 514 нм. Исследована зависимость ширины надреза как от интенсивности лазерных импульсов I при заданной скорости перемещения лазерного луча v , так и от скорости v при различных значениях интенсивности I . Проведено сравнение результатов с экспериментальными данными для свежих эмбрионов, полученных ранее для той же длины волны излучения. Показано, что, как и в случае свежих эмбрионов, заданного значения ширины надреза можно достичь при различном сочетании параметров лазерного воздействия, а диапазоны допустимых значений интенсивности I и скорости перемещения лазерного пучка v для свежих и крио-групп совпадают. Обнаруженные различия в ширине формируемого надреза в ZP между группами свежих и крио-эмбрионов, по мнению авторов, обусловлены различием размера сфокусированного лазерного пучка r_0 в соответствующих исследованиях и статистически незначимы. Это в свою очередь позволяет использовать полученные ранее аналитические зависимости ширины надреза от параметров лазерного воздействия для свежих эмбрионов при прогнозировании результатов диссекции ZP эмбрионов в протоколе криоконсервации с поправкой на размер сфокусированного лазерного пучка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания № 075-00270-24-00 на оборудовании УНУ «Лазерный тераваттный фемтосекунд-

ный комплекс», входящей в состав ЦКП «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН.

Авторы выражают благодарность М.А. Филатову и Ю.Ю. Силаевой за предоставленные эмбрионы.

Соблюдение этических стандартов. Исследование одобрено этическим комитетом ИБГ РАН (протокол от 5 декабря 2021 г.) и проведено в строгом соответствии с положениями Директивы 2010/63/EU Европейского Парламента и Совета Европейского Союза от 22 сентября 2010 г. по охране животных, используемых в научных целях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marco-Jiménez F., Naturil-Alfonso C., Jiménez-Trigos E., Lavara R., Vicente J.S. Influence of Zona Pellucida Thickness on Fertilization, Embryo Implantation and Birth // *Anim. Reprod. Sci.* 2012. V. 132. № 1–2. P. 96.
2. Tadir Y., Douglas-Hamilton D.H. Laser Effects in the Manipulation of Human Eggs and Embryos for In Vitro Fertilization // *Methods Cell Biol.* 2007. V. 82. № 6. P. 409.
3. Douglas-Hamilton D.H., Conia J. Thermal Effects in Laser-assisted Pre-embryo Zona Drilling // *J. Biomed. Opt.* 2001. V. 6. № 2. P. 205.
4. Ilina I., Sitnikov D. From Zygote to Blastocyst: Application of Ultrashort Lasers in the Field of Assisted Reproduction and Developmental Biology // *Diagnosics*. 2021. V. 11. № 10. P. 1897.
5. Ilina I.V., Sitnikov D.S. Application of Ultrashort Lasers in Developmental Biology: A Review // *Photonics*. 2022. V. 9. № 12. P. 914.
6. Vogel A., Venugopalan V. Mechanisms of Pulsed Laser Ablation of Biological Tissues // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. № 2. P. 577.
7. Vogel A., Noack J., Hüttman G., Paltauf G. Mechanisms of Femtosecond Laser Nanosurgery of Cells and Tissues // *Appl. Phys. B*. 2005. V. 81. № 8. P. 1015.
8. Ilina I.V., Khramova Y.V., Filatov M.A., Sitnikov D.S. Femtosecond Laser is Effective Tool for Zona Pellucida Engraving and Tagging of Preimplantation Mammalian Embryos // *J. Assist. Reprod. Genet.* 2019. V. 36. № 6. P. 1251.
9. Ilina I.V., Khramova Y.V., Filatov M.A., Sitnikov D.S. Application of Femtosecond Laser Microsurgery in Assisted Reproductive Technologies for Preimplantation Embryo Tagging // *Biomed. Opt. Express*. 2019. V. 10. № 6. P. 2985.
10. Ситников Д.С., Ильина И.В., Пронкин А.А. Оценка теплового воздействия лазерных импульсов фемто- и миллисекундной длительности при выполнении микрохирургических процедур на эмбрионах млекопитающих // *Квантовая электроника*. 2022. Т. 52. № 5. С. 482.
11. Ilina I.V., Khramova Y.V., Ivanova A.D., Filatov M.A., Silaeva Y.Y., Deykin A.V., Sitnikov D.S. Controlled

- Hatching at the Prescribed Site Using Femtosecond Laser for Zona Pellucida Drilling at the Early Blastocyst Stage // *J. Assist. Reprod. Genet.* 2021. V. 38. № 2. P. 517.
12. *Irina I.V., Khramova Y.V., Filatov M.A., Semenova M.L., Sitnikov D.S.* Application of Femtosecond Laser Scalpel and Optical Tweezers for Noncontact Biopsy of Late Preimplantation Embryos // *High Temp.* 2015. V. 53. № 6. P. 804.
 13. *Choi J.K., Yue T., Huang H., Zhao G., Zhang M., He X.* The Crucial Role of Zona Pellucida in Cryopreservation of Oocytes by Vitrification // *Cryobiology.* 2015. V. 71. № 2. P. 350.
 14. *Sitnikov D.S., Filatov M.A., Irina I.V.* Optimal Exposure Parameters for Microsurgery of Embryo Zona Pellucida Using Femtosecond Laser Pulses // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. № 20. P. 11204.
 15. *Ситников Д.С., Мухдина Д.Е., Филатов М.А., Силаева Ю.Ю.* Определение оптимальных параметров воздействия при микродиссекции блестящей оболочки эмбриона с помощью инфракрасных фемтосекундных лазерных импульсов // *ТВТ.* 2024. Т. 62. № 1. С. 121.
 16. *Irina I.V., Ovchinnikov A.V., Sitnikov D.S., Rakityanskiy M.M., Agranat M.B., Khramova Y.V., Semenova M.L.* Application of Femtosecond Laser Pulses in Biomedical Cell Technologies // *High Temp.* 2013. V. 51. № 2. P. 173.
 17. *Sitnikov D.S., Ovchinnikov A.V., Irina I.V., Chefonov O.V., Agranat M.B.* Laser Microsurgery of Cells by Femtosecond Laser Scalpel and Optical Tweezers // *High Temp.* 2014. V. 52. № 6. P. 803.
 18. *O'Sullivan C., Rancourt S., Liu S., Rancourt D.* A Novel Murine Trypsase Involved in Blastocyst Hatching and Outgrowth // *Reproduction.* 2001. V. 122. № 1. P. 61.
 19. *Ma M., Zhang L., Liu Z., Teng Y., Li M., Peng X., An L.* Effect of Blastocyst Development on Hatching and Embryo Implantation // *Theriogenology.* 2024. V. 214. P. 66.
 20. *Ситников Д.С., Мухдина Д.Е., Коршунова Д.С., Силаева Ю.Ю., Филатов М.А., Ильина И.В.* Влияние лазерной микродиссекции блестящей оболочки эмбрионов на динамику ее истончения при использовании протоколов криоконсервации // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 4. С. 632.
 21. *Ситников Д.С., Ильина И.В., Филатов М.А., Силаева Ю.Ю.* Исследование влияния микродиссекции блестящей оболочки эмбрионов млекопитающих на ее толщину // *Вестн. РГМУ.* 2023. Т. 1. № 1. С. 41.
 22. *Shchatsinin I.* Theses. Free Clusters and Free Molecules in Strong, Shaped Laser Fields. Berlin, Germany: Freie Universitat, 2009. 94 p.
 23. *Vogel A., Linz N., Freidank S., Paltauf G.* Femtosecond-Laser-induced Nanocavitation in Water: Implications for Optical Breakdown Threshold and Cell Surgery // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. № 3. P. 038102.
 24. Анализ ковариации (ANCOVA). 2021. <https://www.ibm.com/docs/ru/spss-statistics/beta?topic=features-analysis-covariance-ancova>
 25. *Vallat R.* Pingouin: Statistics in Python // *J. Open Source Software.* 2018. V. 3. № 31. P. 1026.

УДК 621.039.58

АНАЛИЗ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ АЭС. СОВРЕМЕННЫЕ КОНЦЕПЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА

© 2024 г. А. Р. Забиров^{1, 2}, И. А. Молотова^{1, 2, *}, В. В. Ягов²,
Д. В. Сиделёв³, Д. А. Яшников¹, С. А. Шевченко¹

¹ФБУ Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: irina_molotova1705@mail.ru

Поступил в редакцию 23.04.2023 г.

После доработки 28.09.2024 г.

Принят к публикации 08.10.2024 г.

В обзоре рассмотрены предпосылки к созданию толерантного топлива и представлены основные концепции, касающиеся использования новых оболочек ТВЭЛов для АЭС с водо-водяными реакторами. Описано текущее состояние работ в области толерантного топлива в России и за рубежом. Рассмотрены методы нанесения защитных покрытий на циркониевые оболочки ТВЭЛов и технологии замены циркония различными сплавами (FeCrAl, 42ХНМ, молибден) и керамическими композитами. Выполнен анализ результатов исследований химической стойкости оболочек ТВЭЛов по отношению к воде и газам, в том числе при высоких температурах.

DOI: 10.31857/S0040364424050141

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Концепции толерантного топлива
2. Современное состояние работ по толерантному топливу в мире
3. Технологии и методы
 - 3.1. Нанесение покрытий
 - 3.2. Замена материала циркониевых оболочек ТВЭЛов на стали и/или сплавы
 - 3.3. Молибден
 - 3.4. Карбид кремния
4. Химическая стойкость оболочек ТВЭЛов и покрытий
 - 4.1. Металлические покрытия
 - 4.2. Хромовые покрытия
 - 4.3. Покрытия из сплава FeCrAl
 - 4.4. Керамические покрытия
 - 4.5. Оболочки ТВЭЛов из ферритной стали
 - 4.6. Хром-никелевые сплавы
 - 4.7. Карбид кремния SiC
- Заключение
- Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

В эксплуатирующихся в РФ АЭС с реакторами типа ВВЭР используются тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы), оболочка которых состоит из циркониевых сплавов, а ядерное топливо — из диоксида урана. Циркониевые оболочки ТВЭЛов имеют ряд преимуществ, таких как устойчивость к коррозионному растрескиванию под напряжением (особенно со стороны теплоносителя), а также низкое сечение поглощения нейтронов. Кроме того, технология создания таких ТВЭЛов отработана десятилетиями, поскольку активное использование циркония взамен аустенитных нержавеющей сталей в ядерных реакторах началось еще с 1960-х годов. В России в реакторах ВВЭР и РБМК в качестве материала оболочек ТВЭЛов используется сплав Э110, представляющий собой комбинацию высокочистого йодидного циркония и ниобия в качестве легирующего компонента, доля которого составляет 1%. За рубежом широкое распространение получили сплавы «циркалой»

(в частности, Zircaloy-2 и 4), Zirlo (компания Westinghouse, США), M5 (Framatome, Франция).

В режимах нормальной эксплуатации АЭС на поверхности циркониевой оболочки ТВЭЛа образуется тонкий слой оксида циркония, который защищает металл от дальнейшей коррозии. Несмотря на то, что для циркониевых сплавов имеют место такие негативные явления, как нодулярная (очаговая, язвенная) коррозия [1], тневая (гальваническая) коррозия на наружной поверхности ТВЭЛа [2, 3], наводороживание циркония [4, 5] и коррозионное растрескивание под напряжением с внутренней стороны ТВЭЛа [6], стоит признать, что они достаточно глубоко изучены и имеются методы предупреждения и контроля нежелательных процессов.

Недостатки циркониевых сплавов могут проявляться в случае возникновения аварийных ситуаций. Согласно требованиям НП-082-07 [7], максимальный проектный предел повреждения ТВЭЛОВ соответствует непревышению, в том числе, следующего предельного параметра: температура оболочек ТВЭЛОВ должна быть не более 1200°C. Однако уже при температурах от 750–1000°C происходит пластическое деформирование циркониевой оболочки ТВЭЛа под действием химических и механических процессов, что может привести к их разгерметизации (рис. 1). При температурах ~800°C начинается $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение в Zr, при котором цирконий переходит в состояние сверхпластичности («баллунинг» ТВЭЛОВ). С началом «баллунинга» возникает перекрытие каналов течения теплоносителя. Также при взаимодействии разогретых до высоких температур оболочек ТВЭЛОВ с парами воды на АЭС протекает парциркумиевая реакция, сопровождающаяся образованием водорода и значительным выделением тепла [8, 9]:



Так, окисление циркониевых оболочек ТВЭЛОВ в паре при температурах 1200°C и выше ускоряется. В результате энерговыделение от этого химического источника становится сопо-



Рис. 1. Плавление ТВЭЛа и сопутствующие процессы в случае АПТ в легководном реакторе [11].

ставимым или даже выше мощности остаточного тепловыделения в ТВЭЛах. Таким образом, скорость разогрева циркониевых оболочек ТВЭЛОВ увеличивается, в том числе за счет положительной обратной связи температуры со скоростью окисления. Начиная с 1500°C, рост температуры оболочек ТВЭЛОВ приобретает экспоненциальный характер, в результате чего температура ТВЭЛОВ и конструкционных материалов активной зоны (АЗ) быстро возрастает и превышает точку плавления циркония [10].

На рис. 1 [11] представлено плавление ТВЭЛа с сопутствующими ему процессами в случае аварий с потерей теплоносителя (АПТ, loss-of-coolant accident – LOCA).

Во время разрушения АЗ реактора на АЭС «Фукусима-Дайичи» протекала окислительная реакция между цирконием и водяным паром, в ходе которой генерировался водород, послуживший причиной взрывов в помещении реакторного здания. При этом герметичное ограждение реакторной установки (контейнмент) не было разрушено, однако была локально нарушена его целостность в области фланцевого соединения крышки сухого бокса контейнмента. Через эту негерметичность водород мог вытекать из контейнмента в верхние помещения реакторного здания. Подробный анализ событий, произошедших в 2011 г. на АЭС «Фукусима-Дайичи», представлен в [12–17]. Авария на Фукусима-1 послужила стимулом для проведения крупномасштабных научных исследований, направленных на исключение возможности протекания или смягчения последствий парциркумиевой реакции [11].

Одно из направлений таких исследований связано с созданием новых материалов топливной матрицы и оболочек ТВЭЛОВ. Ядерное топливо АЭС с легководными реакторами, создаваемое с использованием новых конструкционных и топливных материалов и обеспечивающее устойчивость топлива к аварийным условиям, в том числе к высокотемпературному окислению оболочек ТВЭЛОВ в условиях запроектных аварий (ЗПА), в зарубежной терминологии принято называть «accident tolerant fuel» (ATF) [18], или «толерантное топливо» (ТТ).

Концепция толерантного топлива предполагает использование защитных покрытий на существующих циркониевых оболочках ТВЭЛОВ либо применение новых материалов оболочек ТВЭЛОВ для легководных реакторов. Предполагается, что даже в случае потери теплоносителя в АЗ реактора ТТ должно в течение более длительного времени (по сравнению с топливом, эксплуатирующимся в настоящее время) сохранять целостность без возникновения парциркумиевой реакции. Так, в отчете [19] вводится термин «fuel coping time»,

фактически определяющий время до достижения топливом порогового значения (после достижения которого развитие аварии станет необратимым), поддающегося количественной оценке. В качестве критериев обычно используются пиковая температура и процент окисления оболочек ТВЭЛов, количество генерируемого водорода. Так, в работе [20] представлены результаты моделирования ЗПА при использовании материалов ТТ (сплав FeCrAl и Zr с покрытием Cr) и сплава Zircaloy. Продemonстрировано, что материалы ТТ в течение более длительного времени (по сравнению с материалами оболочек ТВЭЛов, эксплуатирующихся в настоящее время) сохраняют целостность за счет стойкости к высокотемпературному окислению. Полный выход водорода при моделировании аварий с использованием циркония с покрытием такой же, как и для Zr без покрытия, и лишь смещен по времени (начинается по мере разрушения покрытия). Мотивация замены циркониевых оболочек ТВЭЛов заключается в уменьшении нагрузки на систему аварийного охлаждения активной зоны (САОЗ) при протекании тяжелой аварии за счет снижения скорости тепловыделения и уменьшения общего количества тепла, выделяемого при окислении оболочек ТВЭЛов в высокотемпературном паре, для повышения безопасности АЭС [21]. Более медленный рост температуры оболочек ТВЭЛов приводит к задержке деградации АЗ реактора и обеспечивает дополнительное время реагирования.

Стоит отметить, что нанесение покрытий на цирконий рассматривается в краткосрочной перспективе, в дальнейшем предполагается полная замена циркония другими сталями/сплавами или керамическими композитами для исключения парциальной реакции. Хромовое покрытие предлагается использовать для обеспечения кратковременной дополнительной защиты циркониевой оболочки ТВЭЛа в диапазоне температур до 1100°C [6]. Результаты исследований свидетельствуют о том, что при замене циркония материалами с более высокой теплоемкостью пиковые температуры оболочек ТВЭЛов в случае АПТ могут быть существенно снижены [22]. Так, например, для оболочек ТВЭЛов из сплава FeCrAl указанная температура может быть снижена на 75°C по сравнению с цирконием, а в случае, если включение САОЗ задерживается или исключается, эта температура может быть снижена на 225°C или время достижения пиковой температуры задерживается на 150 с при замене циркониевой оболочки ТВЭЛа более устойчивыми к окислению материалами [22]. Такие радикальные изменения должны сопровождаться полноценным обоснованием безопасности использования толерантного топлива.

В данной статье представлен обзор научных исследований по разработке ТТ применительно к материалам оболочек ТВЭЛов, выполненных в России [23–26] и за рубежом [6, 11, 19, 27–33]. Настоящий обзор посвящен анализу проектов перспективных концепций ТТ применительно к оболочкам ТВЭЛов в отношении их поведения как в режимах нормальной эксплуатации АЭС, так и при нарушениях нормальной эксплуатации АЭС, включая аварии.

1. КОНЦЕПЦИИ ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА

Поскольку оболочка ядерного топлива находится в непосредственном контакте с ним с одной стороны и теплоносителем с другой, а также является барьером для предотвращения выбросов радиоактивных веществ в окружающую среду (рис. 2) [9], ТВЭЛы должны отвечать ряду требований по механическим, нейтронно-физическим, термогидравлическим и теплофизическим свойствам (рис. 3). Необходимо, чтобы ТВЭЛы обеспечивали длительный ресурс работы, в то время как отдельные разрушения и дефекты не должны приводить к останову реактора, а продукты деления должны надежно удерживаться внутри оболочки ТВЭЛов. Таким образом, по сравнению с классическими видами топлива, к ТТ предъявляются следующие требования [6, 11, 19, 31]:

- 1) высокая температура плавления оболочки ТВЭЛа;
- 2) замедленное взаимодействие материала оболочки ТВЭЛа с паром и уменьшение выделения тепла и водорода;
- 3) улучшенные термомеханические свойства ТВЭЛов для сохранения геометрии и целостности тепловыделяющих сборок (ТВС), в том числе после аварийного охлаждения;
- 4) более поздний разрыв оболочки ТВЭЛа внутренним давлением газов, меньшее разду-

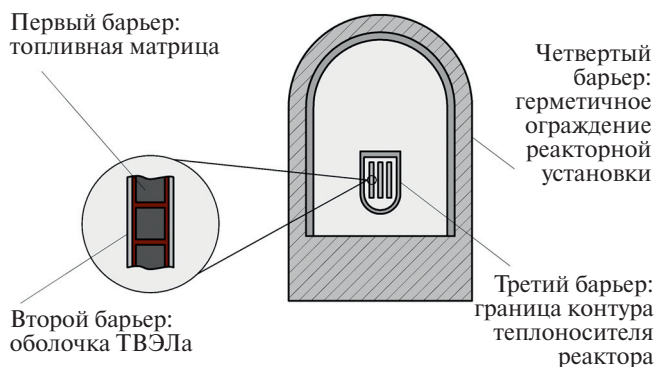


Рис. 2. Физические барьеры блока АЭС.

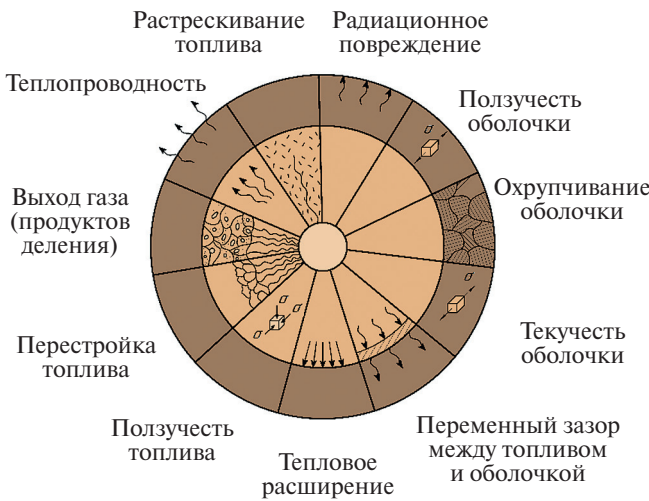


Рис. 3. Факторы, влияющие на работоспособность оболочки ТВЭЛа.



Рис. 4. Основные направления исследований в рамках концепции ТТ [6, 11, 19].

тие и меньшее сечение раскрытия места разрыва оболочки ТВЭЛа;

5) увеличенная теплопроводность топлива.

Применительно к оболочкам ТВЭЛов для АЭС с водо-водяными реакторами ведутся раз-

работки ТТ по следующим направлениям (рис. 4 [6, 11, 19]): нанесение защитных покрытий (толщиной менее 20 мкм) на циркониевые оболочки ТВЭЛов (краткосрочные концепции ТТ) [26–30], а также замена циркониевых оболочек ТВЭЛов другими материалами (долгосрочные концепции ТТ) [23, 25, 32–36]. Концепции, касающиеся новых топливных композиций, в настоящей работе не рассматриваются.

При нанесении защитных покрытий на циркониевые оболочки ТВЭЛов нужно учитывать, что при их повреждении или разрушении защитные свойства заметно снижаются. Использование материалов, в состав которых не входит цирконий, принципиально снимает проблему парциркумиевой реакции, однако ставит много новых вопросов как технологических, так и физико-химических.

2. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАБОТ ПО ТОЛЕРАНТНОМУ ТОПЛИВУ В МИРЕ

Разработками материалов оболочек ТВЭЛов в рамках концепций ТТ занимаются в различных странах (табл. 1, 2). Крупнейшими компаниями по производству ядерного топлива в мире являются Westinghouse (США), Global Nuclear Fuels (США), Framatome (Франция), АО «ТВЭЛ» (Россия).

В России в Госкорпорации «Росатом» и его материаловедческом институте АО «ВНИИНМ» ведется разработка новых перспективных видов топлива для легководных реакторов [23] (табл. 2). Согласно подходу АО «ВНИИНМ», к ТТ предъявляется требование о том, что стабильность ТТ под воздействием внешних факторов (взаимодействие с паром) не должна значительно превышать стабильность от воздействия внутренних факторов (разрушение от взаимодействия с топливом и набухания) [24]. Что касается применения сталь-

Таблица 1. Организации, занимающиеся разработкой оболочек ТВЭЛов в рамках концепции ТТ [19, 22, 37]

Нанесение покрытий	Стали, сплавы	Тугоплавкие металлы	Керамические композиты
АО «ВНИИНМ», ГНЦ РФ «ТРИНИТИ», НИЯУ МИФИ, НИ ТПУ (Россия); Westinghouse, General Electric, Global Nuclear Fuels, Oak Ridge National Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, University of Illinois Urbana-Champaign (США); Framatome (Франция); KAERI, Nanyang University (Южная Корея); Karlsruhe Institute of Technology (Германия); Institute for Energy Technology (Норвегия); Czech Technical University (Чехия)	АО «ВНИИНМ» (Россия), стали различных классов, сплав 42ХНМ; General Electric, Oak Ridge National Laboratory (США); Nippon Nuclear Fuel Development (Япония), сплавы FeCrAl	Electric Power Research Institute (США); China General Nuclear Power Group (Китай)	АО «ВНИИНМ» (Россия); Westinghouse, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge National Laboratory (США); Framatome (Франция); KAERI (Южная Корея); Muroran Institute of Technology (Япония); Karlsruhe Institute of Technology (Германия); Paul Scherrer Institute (Швейцария)

Таблица 2. Состояние работ по толерантному топливу в мире

Страна	Материал оболочки ТВЭЛа	Реакторные испытания
Россия	АО «ВНИИНМ»: 1) цирконий (сплав Э110) с хромсодержащими покрытиями с добавлением Ni, Fe, Al или других элементов [26, 37]; 2) ферритно-мартенситные (сплав FeCrAl), аустенитные и хромоникелевые стали и сплавы (сплав 42ХНМ) [25, 40, 41]; 3) SiC/SiC-композиты [42]. ГНЦ РФ «ТРИНИТИ»: - цирконий (сплав Э110) с хромсодержащими покрытиями [43–48]	– Исследовательские реакторы БОР-60, МИР, АО «ГНЦ НИИАР» (эксперименты МИР-ЛОСА/45, МИР-ЛОСА/63 [49] и другие) – Zr + Cr, 42ХНМ, SiC; – опытно-промышленная эксплуатация на энергоблоке № 2 Ростовской АЭС (с 2021 г.) – Zr + Cr, 42ХНМ
США	Global Nuclear Fuels [6]: 1) цирконий (сплав Zircaloy-2) с покрытиями (покрытия ARMOR); 2) сплавы FeCrAl; 3) SiC/SiC-композиты. Westinghouse [35, 36]: 1) цирконий (сплав Zirloy) - с покрытиями (покрытия EnCore); 2) SiC/SiC-композиты.	– Исследовательские реакторы MITR (Massachusetts Institute of Technology), TREAT, ATR (Idaho National Laboratory) [34]; – опытно-промышленная эксплуатация на АЭС «Хатч», «Клинтон», «Байрон» (США), АЭС «Дул» (Бельгия)
Франция	Framatome, CEA, EDF: 1) цирконий (сплав М5) с покрытиями [50]; 2) SiC/SiC-композиты [51]	– Исследовательские реакторы ATR (Айдахо, США) и «Halden» (Норвегия) [52]; – опытно-промышленная эксплуатация на АЭС «Вогл» (США) – сплав М5 с покрытием из Cr и урановым топливом, легированным хромом (Cr ₂ O ₃)
Китай	1) Цирконий с покрытиями [53]; 2) сплав FeCrAl [54]; 3) молибден с покрытиями [19]; 4) SiC/SiC-композиты [55]	Исследовательский реактор «China Mianyang Research Reactor»
Япония	1) Цирконий с покрытиями; 2) дисперсноупрочненный сплав FeCrAl-ODS [56]; 3) SiC/SiC-композиты [36].	Испытания на установках в Окридже (США)
Южная Корея	KAERI, KERCO [32, 57, 58]: 1) цирконий с покрытиями; 2) сплав FeCrAl; 3) SiC/SiC-композиты	Исследовательский реактор «Halden» (Норвегия)

ных оболочек ТВЭЛов в качестве ТТ, то в России принят подход к использованию на первом этапе работ уже разработанных сталей и сплавов. В частности, в АО «ВНИИНМ» разработан уникальный хромоникелевый сплав, не содержащий железа в отличие от зарубежных аналогов (сталей марок 625, 690) – сплав 42ХНМ (42% хрома, 1.5% молибдена, остальное – никель).

В США по состоянию на 2021 г. загружено 280 опытных ТВС с хромсодержащими покрытиями на цирконии в восемь реакторов и 26 опытных ТВС с оболочками ТВЭЛов из сплава FeCrAl в два реактора [38] (табл. 2). Начиная с 2022 г., компаниями-поставщиками топлива Westinghouse и Framatome запланирована подача запроса на получение лицензии от регулирующих органов на промышленную эксплуата-

цию ТВС с циркониевыми оболочками ТВЭЛов с хромовыми покрытиями. В США оценивается переход к промышленной загрузке ТТ в коммерческие реакторы к 2025–2027 гг. [38], в Японии – к 2030 г. (цирконий с покрытиями и сплав FeCrAl для реакторов PWR) [39].

3. ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДЫ

3.1. Нанесение покрытий. Нанесение покрытий на циркониевые оболочки ТВЭЛов с целью улучшения характеристик циркониевых сплавов не вызывает значительных изменений в существующих конструкциях топливо–оболочка (UO₂/Zr). Покрытия на цирконии могут дополнительно обеспечить сопротивление к истиранию, а также улучшить отвод тепла теплоносителем от оболочки ТВЭЛа. Рассматриваются сле-

дующие возможные покрытия для нанесения на циркониевые оболочки ТВЭЛов [6, 19, 27, 37]:

- 1) керамические покрытия:
 - МАХ-фазные ($M_{n+1}AX_n$): Ti_2AlC [59, 60], Cr_2AlC [60, 61], Zr_2AlC [60], Zr_2SiC [19];
 - нитриды CrN [62–66], TiN [62, 67], $TiAlN$ [63–65, 67], $AlCrN$ [64, 65];
- 2) покрытия с кремнием Si [68], $ZrSi_2$ [69];
- 3) покрытия на основе металлов: Cr [26, 43, 47, 53, 57, 58, 62, 70–79], $FeCrAl$ [72, 80], $CrAl$ [57, 58, 81], Al [26, 43, 47], $NiCr$ [82], высокоэнтропийные сплавы (например, $AlCrFeCuNb_x$ [83]);
- 4) многослойные покрытия CrN/Cr [84], $Mo/FeCrAl$ [72], $Cr/FeCrAl$ [19, 57, 58], $TiN/AlTiN$ [62], $CrN/AlTiN$ [62].

Свойства покрытий на циркониевых сплавах и их характеристики в условиях нормальной эксплуатации в реакторе, а также в случае возникновения ПА и ЗПА в значительной степени зависят от способа нанесения покрытия на циркониевую подложку. Температура нанесения должна быть достаточно низкой во избежание изменения микроструктуры основного материала. При этом покрытие не должно оказывать неблагоприятного воздействия на цирконий в процессе его нанесения. Необходимо, чтобы покрытие обладало хорошими термическими и механическими свойствами (в том числе, при высоких температурах в аварийных условиях), коррозионной стойкостью, хорошей адгезией и пластичностью, сопротивлением к истиранию, а также устойчивостью к взаимодействию с высокотемпературным па-

ром в аварийных условиях [27]. Кроме того, оболочка ТВЭЛа с покрытием должна быть устойчивой в условиях облучения и иметь относительно небольшое сечение захвата тепловых нейтронов. При выборе покрытия также важно учитывать соответствие увеличения степеней облучения и деформации ползучести наносимого покрытия и основного металла (циркония) [85]. Способы нанесения покрытий, применяемые для формирования защитных покрытий на циркониевых оболочках ТВЭЛов, можно разделить на химические и физические (табл. 3).

Нанесение покрытий на цирконий и его сплавы ХОП-методами практически не рассматривается для промышленного применения, поскольку температура процесса должна быть выше 400°C для протекания химических реакций, но при этом происходит окисление циркония, а при температурах выше 500°C изменяется его микроструктура [19]. Помимо этого, применение метода химического осаждения с плазменным ассистированием [86] вызывает трудности, связанные с обеспечением равномерности элементного состава и толщины наносимых покрытий из-за неравномерности плазмы в объеме вакуумной камеры. Перспективной технологией может стать осаждение из растворов металлоорганических соединений. Такой способ может быть использован для нанесения защитных покрытий на внешнюю и внутреннюю поверхности циркониевых оболочек ТВЭЛов [88]. Однако данная технология, несмотря на преимуще-

Таблица 3. Способы нанесения покрытий [6, 19, 27, 37, 47]

Группы методов нанесения	Способы
Химические методы нанесения	
Химическое осаждение из паровой фазы (ХОП)	– Из паровой фазы с плазменным ассистированием [86]; – из растворов металлоорганических соединений [87–89]
Электрохимические методы	– Гальваническое осаждение [47, 90–92]; – плазменное электролитическое окисление [79, 93]
Физические методы нанесения	
Физическое осаждение из паровой фазы (ФОП)	– Нанесение распылением: магнетронное распыление (MP, magnetron sputtering – MS) [26, 37, 47, 53, 60, 61, 73–75, 82, 84, 91, 94]; сильноточное магнетронное распыление (CMP, или HiPIMS) [62, 94, 95] – Нанесение испарением: дуговое испарение [71, 79, 81, 95–97]; лазерная абляция [43, 47, 67, 98] – Комбинированные способы: совмещенное катодно-дуговое осаждение и сильноточное магнетронное распыление [95, 99]
Термическое напыление	– Холодное газодинамическое напыление [72, 100]; – высокоскоростное газопламенное напыление [101]; – атмосферное плазменное напыление [68, 102]
Наплавка порошков	Лазерная наплавка порошков [68, 77, 78]

ства, не может обеспечить рост покрытий с плотной микроструктурой, поэтому такие покрытия нельзя характеризовать как защитные. Покрытия, нанесенные гальваническим способом, также могут иметь неплотную микроструктуру. Кроме того, цирконий и его сплавы имеют тонкую окисную пленку, которая приводит к их пассивации, в связи с чем при электрохимическом осаждении покрытий требуется активация поверхности циркония [27, 91]. В АО «ВНИИНМ» проводились экспериментальные работы в области химико-термической обработки (ХТО) циркониевых сплавов [103], позволяющей получать на внешней и внутренней поверхностях оболочек ТВЭЛов окисное покрытие с включениями азота и углерода. Однако в литературе представлены данные лишь о механических характеристиках циркониевых труб после ХТО, информация об их коррозионной стойкости и высокотемпературном окислении отсутствует.

Большее число исследований свойств циркониевых сплавов с защитными покрытиями на предмет их коррозионной стойкости выполнено с использованием физических методов осаждения покрытий. ФОП-методы позволяют получать плотные пленки с хорошей адгезией к материалу подложки при температурах ниже 500°C. К недостаткам данной группы методов обычно относят высокую стоимость напыления. При физическом осаждении покрытий из паровой фазы требуется дорогостоящее вакуумное оборудование и специальная подготовка поверхности, процесс осаждения характеризуется низкой производительностью. Кроме того, прохождение процесса сильно зависит от стабильности рабочих параметров процесса осаждения (температуры образцов, состава атмосферы в вакуумной камере, плотности ионного тока на образцы и др.) [82].

С помощью методов термического напыления невозможно получить тонкие и беспористые покрытия. Такие покрытия не демонстрируют защитного поведения в нормальных условиях работы реактора [104]. Поэтому данным способом обычно напыляются достаточно толстые покрытия толщиной около 100 мкм, а также используются дополнительные методы пост-обработки с целью повышения плотности микроструктуры покрытий [105]. Для технологии лазерной наплавки крайне важными являются параметры исходного порошка, так как они влияют на свойства формируемого поверхностного слоя [78]. В ряде литературных источников представлено сравнение поведения циркония в исходном состоянии и с наплавленным слоем из хрома, однако длительность коррозионных испытаний, моделирующих нормальную работу реактора, мала, поэтому судить о применимости данной технологии пока рано.

На сегодняшний день наибольшее внимание посвящено нанесению хромовых покрытий [28–31, 54]. Хром имеет близкий к цирконию коэффициент термического линейного расширения, что должно обеспечивать хорошие адгезионные свойства покрытий. К преимуществам хрома как материала защитного покрытия относятся высокая стойкость к окислению, низкие сорбционные свойства по водороду, высокие значения теплопроводности и температуры плавления. Предполагается, что использование покрытия из Cr на цирконии может повысить максимальную проектную температуру циркониевой оболочки ТВЭЛа с 1200 до 1300°C [21] с уменьшением выделения H_2 .

К перспективным способам нанесения хрома на цирконий среди ФОП-методов следует отнести разработки французских компаний Framatome, Orano (ранее AREVA), CEA и EDF, где в 2017 г. под руководством Жана Браше был изготовлен прототип устройства для вакуумного магнетронного нанесения покрытий на всю длину ТВЭЛов [70, 106]. Метод магнетронного распыления также активно применяется для нанесения покрытий в России (НИ ТПУ [73, 74, 82, 84], АО «ВНИИНМ» [26, 37], ГНЦ РФ «ТРИНИТИ» [43, 47]) и Китае (Чэнду) [53]. Кроме того, хорошие термомеханические свойства демонстрируют покрытия, нанесенные катодно-дуговым осаждением (KAERI, Южная Корея), который исследователи из Южной Кореи относят к наиболее экономически эффективным среди ФОП-методов [71, 81]. Исследователи KAERI также рассматривают способы модификации поверхности путем сочетания технологии нанесения покрытия (для повышения стойкости к окислению) и технологии дисперсного упрочнения оксидами приповерхностного слоя циркония оксидами иттрия перед нанесением покрытий (для повышения жаропрочности оболочек ТВЭЛов) [57, 58, 107]. Как отмечено в [76], с позиции теплофизического поведения оболочек ТВЭЛов с покрытиями более выгодным является их осаждение на поверхности с шероховатостью не менее 0.1 мкм.

Высокой скоростью нанесения покрытий обладают методы термического напыления. При нанесении покрытий методом холодного напыления образцы нагреваются незначительно, поэтому фазовых превращений материала напыляемого порошка не происходит, что позволяет избежать его окисления, формирования пор и фазового разделения в материале покрытия. Исследования KAERI показали, что взаимной диффузии хрома и циркония при нанесении покрытия данным способом установлено не было [72]. Однако при холодном напылении могут формироваться покрытия с большими внутренними ми-

кронапряжениями, которые крайне восприимчивы к разрушению во время нормальной эксплуатации ТВЭЛов. Высокая скорость нанесения также затрудняет контроль качества покрытий, а чрезмерная толщина и большая шероховатость поверхности могут потребовать дополнительной полировки до нужных параметров. Кроме того, необходим контроль характеристик исходных порошков, поскольку от них зависит качество формируемых покрытий. Некоторые методы термического напыления обладают недостатками, которые ограничивают их использование для нанесения покрытий на оболочки ТВЭЛов. Например, покрытия, нанесенные высокоскоростным газопламенным напылением, имеют рыхлую структуру, а иногда и с измененным фазовым составом [101].

Покрытия, полученные с применением метода лазерной наплавки, имеют более плотную микроструктуру и повышенную адгезию покрытий по сравнению с методом холодного напыления. Корейские исследователи сообщают о том, что указанный способ может быть применен для нанесения покрытий на длинные цилиндрические образцы без применения высокого вакуума или высокотемпературного отжига [78]. Согласно оценкам [78], вакуумные методы осаждения покрытия существенно проигрывают по экономическим показателям технологии лазерной наплавки. Однако данный метод представляет собой процесс нагрева порошка и его сплавление в материале основы (цирконий), что может привести к нагреву циркониевой оболочки ТВЭЛа до температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения. Следовательно, для успешного применения этого метода необходимо подобрать оптимальные рабочие параметры, такие как импульсная мощность лазерного луча, поток инертного газа, скорость подачи порошка и др. Кроме того, с помощью лазерной наплавки обычно получают покрытия толщиной 80–200 мкм [77, 78], что может привести к заметному повышению степени поглощения тепловых нейтронов циркониевой оболочкой.

3.2. Замена материала циркониевых оболочек ТВЭЛов на стали и/или сплавы. Стали в качестве материала оболочек, по сравнению с циркониевыми сплавами, обладают следующими преимуществами: высокая коррозионная стойкость в пароводяном теплоносителе (следовательно, низкое выделение H_2), отсутствие пароциркониевой реакции, большой опыт их эксплуатации в реакторах различного типа, включая водо-водяные, а также наличие промышленной технологии изготовления оболочек ТВЭЛов и комплектующих из сталей [25]. Кроме того, существует возможность изготавливать оболочки ТВЭЛов из стальных материалов различной

формы [24], что может привести к увеличению отводимых тепловых потоков от ТВЭЛов и мощности реактора. Применительно к оболочкам ТВЭЛов стали можно разделить на три группы:

1) ферритно-мартенситные с содержанием Cr 12–20% и Al – 3–8%;

2) аустенитные с низким (15–19%), средним (24–26%) и высоким (39–46%) содержанием Ni;

3) Ni–Cr-стали и сплавы.

Для аустенитных хромистых сталей рассматривается вариант изготовления более тонких оболочек ТВЭЛов по сравнению с цирконием для снижения потерь нейтронов. Однако уменьшение толщины оболочки ТВЭЛа может приводить к потере устойчивости ее формы из-за давления теплоносителя. Кроме того, стальная оболочка ТВЭЛа не является барьером для проникновения наработанного в топливе трития в теплоноситель [21]. Таким образом, необходимо учитывать особенности применения сталей в качестве оболочек ТТ или улучшать свойства сталей путем их модификаций.

Ферритные стали содержат меньше никеля, имеющего высокое сечение захвата нейтронов. По сравнению с аустенитными, ферритные стали дешевле, так как имеют более низкое содержание хрома. В США особое распространение в рамках исследований применительно к материалам оболочек ТВЭЛов ТТ приобрел сплав FeCrAl, являющийся ферритной сталью с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой. Проблему большого сечения захвата тепловых нейтронов для сплава FeCrAl (сечение поглощения тепловых нейтронов для FeCrAl – 2.4 барн против 0.2 барн для циркониевого сплава [108]) предлагается разрешить без обогащения топлива, уменьшив толщину оболочки ТВЭЛа, что допустимо из-за высокой прочности сплава. Сплав FeCrAl поддается сварке, и существуют технологии, позволяющие изготавливать полно-размерные трубки с толщиной стенки до 0.5 мм. Однако такие тонкие оболочки ТВЭЛов сложно в промышленных условиях качественно приварить к хвостовикам ТВС.

При выборе оптимального состава сплава FeCrAl стараются добиться наименьшего содержания Cr, поскольку в случае несоблюдения пропорции между содержанием Cr и Al в данном сплаве при высоких температурах может образоваться нежелательный оксид железа. К первому поколению сплава FeCrAl, для которого выполнено наибольшее количество исследований, относится сплав, в состав которого входит три элемента: железо, Cr (0–16%) и Al (5–8%). В настоящий момент проводятся исследования по созданию сплава FeCrAl второго поколения с добавлением еще одного элемента (Mo, Si или Nb). В по-

Таблица 4. Номинальный состав сплавов FeCrAl в процентном соотношении по массе (остальное – железо) [6]

Сплав	Cr, %	Al, %	Другое, %
APMT	21	5	3 (Mo)
C26M	12	6	2Mo + 0.05Y
FeCrAl NFD ODS	12	6	0.5Ti + Zr + Y ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
Aluchrom YHf	21	5.5	0.05Y, 0.03Hf, 0.3Si

следнее время развитие получило направление по гомогенному включению в состав сплава оксидных частиц, так называемых дисперсоидов. Цель таких модификаций состава заключается в повышении механических свойств сплава. В табл. 4 [6] представлен состав сплавов FeCrAl, исследованных с целью их применения в ядерных реакторах. Некоторые из сплавов FeCrAl, такие как Aluchrom YHf и C26M, производятся традиционным способом плавки, литья,ковки, прокатки и т.д., а другие сплавы, такие как APMТ и FeCrAl-ODS, производятся с использованием порошковой металлургии и экструзии (технология получения изделий путем продавливания вязкого расплава материала или густой пасты через формующее отверстие) [109]. Сплав C26M был разработан для использования в качестве материала для ядерных реакторов в Национальной лаборатории Ок-Ридж [110], [111], а FeCrAl-ODS – в Японии [56]. Порошковые сплавы FeCrAl Incoloy MA956 и PM2000 в прошлом применялись в промышленности, а также рассматривались для изготовления оболочек ТВЭЛов в реакторах IV поколения из-за их высокой механической стабильности и стойкости к окислению [112, 113].

В России АО «ВНИИНМ» занимается разработками оболочек ТВЭЛов из сталей и сплавов для легководных реакторов различного назначения [25, 26, 40, 41], при этом большее внимание уделяется разработке нового класса хромоникелевых сплавов (42ХНМ). Технология изготовления труб из данного сплава достаточно хорошо освоена. Так, в ПАО «Машиностроительный завод» освоена технология изготовления труб из сплава 42ХНМ, при этом отмечается его технологичность и хорошая свариваемость. «Первоуральский новотрубный завод» также осваивает производство длинномерных труб из сплава 42ХНМ применительно к их использованию в парогенераторах ПАТЭС, атомных станций малой мощности и проекте ВБЭР-300 [114]. К производственным трудностям, возникающим при изготовлении таких труб, относятся высокая окисляемость сплава, необходимость высокотемпературной обработки и высокая степень наклепа при деформации [114].

3.3. Молибден. Это тугоплавкий металл, обладающий высокой жаропрочностью, с температурой плавления 2623°C, что близко к температуре плавления UO₂ (2850°C) и выше практически на 1000°C температур циркониевых сплавов. В качестве защиты молибденовых ТВЭЛов от коррозии в воде и окисления при высоких температурах предлагается наносить на молибден цирконий (двухслойная оболочка) или использовать трехслойную оболочку с внешним покрытием из коррозионностойких сплавов, например сплава FeCrAl (трехслойная оболочка). Для изготовления таких оболочек был предложен метод горячего изостатического прессования труб (HIPing) [115], однако производство ТВЭЛов из молибдена с покрытием Zr или FeCrAl с использованием указанного метода находится еще на стадии разработок [19]. Нанесение покрытий методами ФОП на молибденовые ТВЭЛы позволяет получать образцы для проведения на них лабораторных испытаний, однако ставится под сомнение возможность изготовления этими способами полномасштабных оболочек ТВЭЛов. Также предлагается нанесение покрытий на молибденовые ТВЭЛы из MoSi₃ (в качестве промежуточного подслоя) и MoSi₂ методом вакуумного силицирования [18]. Такое покрытие демонстрирует хорошие защитные свойства при высокотемпературном окислении в атмосфере воздуха и водяного пара. Однако данные варианты изготовления ТВЭЛов также сложны для реализации в промышленных масштабах. Кроме того, необходимо проведение дополнительных испытаний по изучению их поведения при нормальных условиях эксплуатации реактора.

3.4. Карбид кремния. В настоящее время существует большое количество способов и условий получения карбида кремния, что обусловлено разнообразием его полиморфных модификаций (табл. 5). При этом гексагональные и ромбоидальные полиморфы относятся к α-SiC, а кубические – к β-SiC.

Исследования, направленные на изучение свойств SiC с целью использования этого материала в качестве оболочек ТВЭЛов ТТ, проводятся в KAERI (Южная Корея) [32], AREVA (Франция) [33], General Atomics совместно с Westinghouse (США) [34, 35], Japan Atomic Energy Agency (Япония) [36] и других мировых научных центрах. В KAERI [32] также занимаются разработкой топливных таблеток совместно с толерантными оболочками ТВЭЛов из SiC в долгосрочной перспективе.

При этом процесс сварки для SiC является серьезной проблемой. Когда идет речь об SiC как о материале ТТ, необходимо принимать во внимание его структуру и компоновку ТВЭЛов в ТВС, поскольку от этого зависят его свойства.

Таблица 5. Методы получения SiC

Метод	Процесс и отличительные особенности	Микро-структура
Химическое осаждение из паровой фазы	Формирование пленки происходит в результате химической реакции прекурсоров (предшественников) на подложке. В качестве газа используется метилтрихлорсилан при 800–2000°С.	Рис. 5
Изготовление с применением наноразмерного карбида кремния (NITE)	Технология, включающая использование каркаса из SiC-волокон и матрицу, созданную инфильтрацией наночастиц SiC. Для получения высоких свойств композита значительную роль играет чистота и кристалличность волокон.	Рис. 6
Жидкофазное спекание (LPS)	Процесс жидкофазного спекания SiC зависит от свойств исходного порошка SiC, атмосферы обжига ([Ar]/[N]), количества и состава жидкой фазы, времени и температуры обжига, метода активации порошка.	Рис. 7
Реакционно-связанный карбид кремния (RB SiC)	Прямая реакция $C + Si = SiC$, проходящая выше температуры плавления Si. Получаемые материалы характеризуются высокой хрупкостью и низкими механическими и высокотемпературными свойствами.	Рис. 8
Твердофазное спекание	Прямое спекание порошка SiC при 2000–2500°С и ~100 МПа. Спекание спрессованных или неспрессованных порошковых агрегатов, во время которого ни один из компонентов не плавится.	Рис. 9
Химическая паровая инфильтрация	Процесс, при котором матричный материал проникает в волокнистые формы с использованием химически активных газов при повышенной температуре с образованием композитов, армированных волокном.	Рис. 10

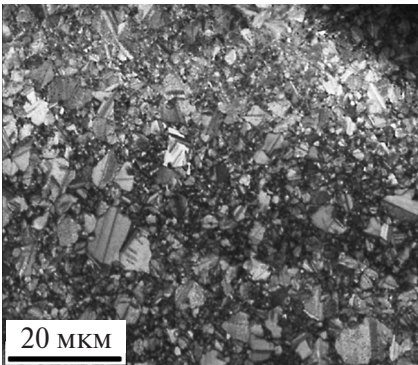


Рис. 5. Изображение, полученное методом дифракции обратного рассеяния электронов [116].

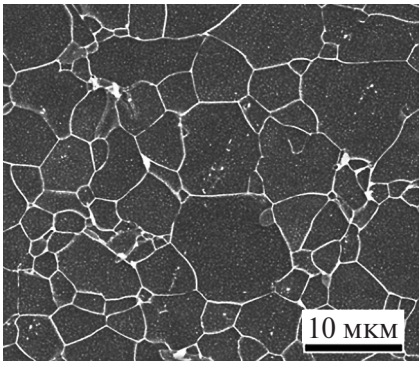
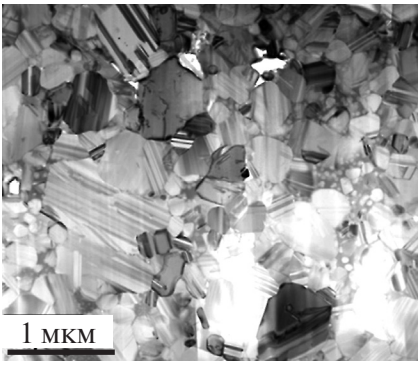


Рис. 7. Типичная микроструктура SiC, спеченного при температуре 2000°С и давлении 40 МПа в течение 6 ч [118].

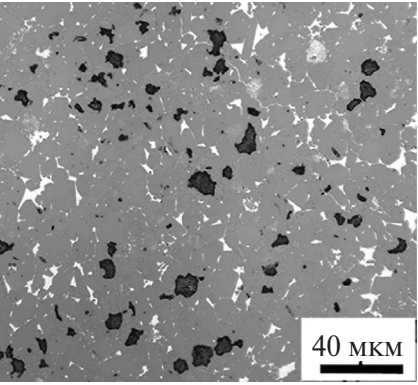


Рис. 8. Типичная микроструктура реакционно-связанного карбида кремния, полученного при температуре 1550°С и времени выдержки 5 мин [119].

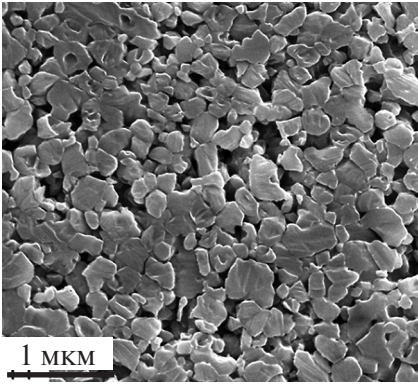


Рис. 9. Типичная микроструктура; может содержать различные границы зерен в зависимости от условий исходного порошка и процессов спекания [120].

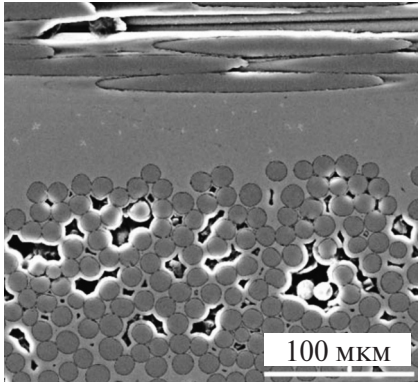


Рис. 10. Типичная микроструктура композита Hi-Nicalon™/CVI-SiC, на котором хорошо видны поры внутри волоконных пучков [121].

По сложности изготовления принято разделять оболочки ТВЭЛов с использованием SiC на четыре типа:

- однослойная оболочка, армированная кремниевыми-карбидными волокнами;
- двухслойная оболочка, внутренняя часть SiC_f/SiC представляет собой композит (для улучшения механических свойств), а внешняя — монолит SiC (для защиты от воздействия высокотемпературного пара) [122];
- дуплексная оболочка, включающая сочетание монолитного SiC и его волокон, где внутренний слой препятствует выходу продуктов распада, а внешний слой используется для повышения механической прочности [123];
- триплексная структура типа монолит—волокно—покрытие. Отличается от дуплексной структуры наличием внешнего покрытия толщиной 50–150 мкм, нанесенного ХОП-методом [124]. Внешний слой обеспечивает дополнительную защиту от коррозии.

4. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ И ПОКРЫТИЙ

4.1. Металлические покрытия. Несмотря на хорошие термомеханические свойства металлических покрытий, к их недостаткам относятся склонность к образованию хрупких интерметаллических соединений, высокая скорость взаимной диффузии и возможное различие коэффициентов теплового расширения Zr и покрытия [28].

4.2. Хромовые покрытия. Обзор литературы показывает, что покрытие из металлического Cr является наиболее перспективным, поскольку только оксид Cr устойчив в среде теплоносителя легководных реакторов [21], а оксиды Si и Al склонны к гидратации и растворению, особенно в условиях облучения [63].

Скорость коррозии для циркониевых сплавов резко возрастает, если толщина оксидного слоя достигает 2–3 мкм [125]. Испытания образцов с покрытиями из Cr, нанесенными различными способами, демонстрируют повышенную прочность и улучшенную коррозионную стойкость в условиях нормальной и аварийной работы реактора по сравнению с Zr [70, 126–130] (табл. 6). Особый интерес представляют исследования окисления при высоких температурах. Согласно работе [50], покрытие из Cr сохраняет целостность трубчатого образца из сплава Zircaloy-4 после окисления в водяном паре при 1200°C в течение 6000 с с последующим охлаждением в воде (рис. 11 [50]).

Испытания АО «ВНИИНМ» (табл. 6) [37, 131] показали, что характерная толщина хромового покрытия на цирконии составляет 7 мкм [37].

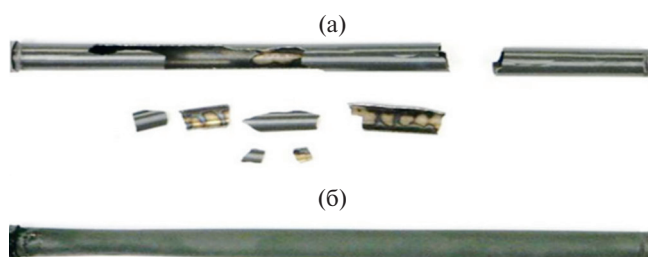


Рис. 11. Сравнение внешнего вида образцов из сплава Zircaloy-4 без покрытия (а) и с хромовым покрытием (б) после окисления паром при 1200°C в течение 6000 с [50]: (а) — привес 40.4 мг/м², (б) — 11.4.

В совместных исследованиях КИТ (Германия) и МИТ (США) [132] при температуре 1100°C был замечен нежелательный изгиб циркониевого образца с хромовым покрытием, в результате чего произошли потеря защитного эффекта покрытия и быстрое окисление сплава Zircaloy-4 с образованием на данном участке толстого слоя ZrO_2 . Авторы предполагают, что этот дефект возник из-за высокого уровня остаточных напряжений в системе покрытие—подложка и сильной пластической деформации Zr, что типично для технологии холодного напыления. Отмечено, что при эвтектических температурах Cr–Zr (1332°C) O_2 вызывает растворение хрома из покрытия внутри оболочки ТВЭЛа в расплаве Zr–Cr («диффузию») вследствие низкой растворимости Cr в образовавшемся на месте дефекта ZrO_2 [133]. Во время испытания на стойкость к окислению при 1300°C произошло неожиданное расплавление образца. Испытания выше температуры эвтектики Cr–Zr продемонстрировали, что взаимная «диффузия» и образование жидкой фазы приводят к быстрой деградации трубки с Cr-покрытием с еще более высокой скоростью окисления по сравнению с Zircaloy-4. При этом кислород способствует ускоренному растворению Cr внутри расплава Zr–Cr (что связано с восстановлением Cr из Cr_2O_3 на границе хромового покрытия и Zr) и последующим оплавлением эвтектического слоя Cr–Zr под образовавшимся оксидным слоем, ближе к внутренней стороне трубки. Эти результаты свидетельствуют о необходимости подбора промежуточного барьерного защитного слоя между Cr и Zr.

В работе [134] представлены результаты по окислению сегментов ТВЭЛов с покрытием из Cr (табл. 6), в том числе с нанесенными на них царапинами на всю глубину покрытий. Наличие локальных повреждений в виде царапин практически не влияет на стойкость к окислению всего образца и не приводит к отслаиванию покрытия даже после охлаждения в воде после высокотем-

Таблица 6. Химическая стойкость перспективных материалов для оболочек ТВЭЛов в рамках концепции ТТ

Материал	Условия испытаний	Прирост массы, мг/см ²	Содержание Н ₂ , млн ⁻¹	Комментарий	Ссылка
Покрытия из Cr					
Э110 (электролитический) + Cr (магнетронное распыление (МР), гальваническое покрытие, лазерная абляция)	Воздух, 1100°C, 900 с	31 ± 1 (Э110) 10 ± 1 (Э110 + Cr)	–	– Способ нанесения покрытия практически не влияет на коррозионную стойкость; – нанесение покрытия толщиной менее 6 мкм приводит к подавлению очаговой коррозии и уменьшению глубины равномерного окисления в 1.5–2 раза; – при нанесении покрытия толщиной более 6 мкм происходит практически полное подавление коррозии внешней поверхности в паре и на воздухе	[47]
Э110 (губчатый) + Cr (МР)	Пар, 1200°C, 1000 с	19 ± 1 (Э110) 8 ± 1 (Э110+Cr)	–	– Улучшенная коррозионная стойкость по сравнению с Zr; – предотвращение диффузии O ₂ в Zr	[70]
M5 + Cr, 10–15 мкм (ФОП)	Пар, 1200°C, 12000 с	32	–	– Стойкость к окислению и поглощению H ₂ ; – отсутствие значительного образования ZrO ₂ и диффузии O ₂ в Zr	[127]
Zircaloy-4 + Cr, 5–6 мкм (ФОП)	Пар, 1000°C, 15000 с	2.5	≤80	– Стойкость к окислению без отслаивания покрытия; – образование тонкого слоя Cr ₂ O ₃ ; – образование смешанного слоя Cr-Zr	[71]
Zircaloy-4 + Cr, 10 мкм (дуговое испарение (ДИ))	Пар, 1200°C, 2000 с	1.2	–	– Стойкость к окислению из Cr без взаимной диффузии покрытия и Zr	[72]
Zr + Cr, 20–30 мкм (холодное газодинамическое напыление (ХГН))	Пар, 1200°C, 3000 с	–	–	– Слоистое отслаивание оксидного слоя на начальном этапе окисления, после происходило образование более плотного слоя Cr ₂ O ₃ , препятствующего диффузии O ₂ в Zr	[53]
Zircaloy-4 + Cr, 27 мкм (МР)	Пар, 1200°C, 7200 с	–	–	– Стойкость к окислению без значительных повреждений покрытия, снижение образования H ₂ в образце с покрытием	[77]
Zircaloy-4 + Cr, 200 мкм (лазерная наплавка порошков (ЛНП))	Пар, 1200°C, 2000 с	≤2	314	– Предотвращение диффузии O ₂ через слой Cr благодаря отсутствию фазы α-Zr(O) между покрытием и Zr;	[78]
Zircaloy-4 + Cr, 80–200 мкм (ЛНП)	Дистиллированная и деионизированная вода, 360°C, 18.9 МПа, 15 сут Пар, 1200°C, 2000 с	0.032	–	– толщина оксидного слоя на образце с покрытием из Cr в ~25 раз меньше, чем на Zr	
		0.75			

Продолжение табл. 6

Материал	Условия испытаний	Прирост массы, мг/см ²	Содержание Н ₂ , млн ⁻¹	Комментарий	Ссылка
M5 + Cr, 5–20 мкм (ФОП)	Деионизованная вода, 360°C, 15.5 МПа, 180 сут Пар, 415°C, 28 сут	0.5 (покрытие снаружи) 0.01 (покрытие с двух сторон) 0.9/0.01 (покрытие снаружи/с двух сторон)	–	Низкая кинетика коррозии в условиях автоклавных испытаний PWR	[128]
Zircaloy-4 + Cr, 20 мкм (ДИ)	Вода, 360°C, 18.6 МПа (200 мг/кг Н ₃ ВО ₄ , 1.2 мг/кг LiOH), 3000 ч Вода, 360°C, 18.6 МПа (O ₂ 100 мкг/кг), 3000 ч Пар, 800, 1000, 1200°C, 1 ч (с последующим охлаждением на воздухе)	0.035 – 0.95	–	Улучшенная коррозионная стойкость по сравнению с Zr; – толщина Cr ₂ O ₃ к концу испытаний не превышала 50–100 нм; – отсутствие на поверхности образца участков растрескивания /расслоения, пор и/или трещин; – защита покрытия из Cr от окисления, быстрый рост толщины Cr ₂ O ₃ с увеличением температуры; – образцы с покрытием из Cr при 1000–1200°C сохраняли целостность в отличие от Zr, несмотря на появление небольших вздутий в виде пупырьков – Высокая стойкость покрытий; – растрескивание покрытия на концевой заглушке во время последующих испытаний по окислению при 1200°C, что привело к формированию толстого оксидного слоя в этой области	[96]
Zircaloy-4 + Cr, 3–20 мкм (ХГН)	Вода, 310°C, 14 МПа, 20 сут; 38 МПа, 12 сут	–	–	Снижение степени окисления образцов с покрытиями более чем в 5 раз по сравнению с Zr	[131]
Э110 + Cr, 7/15 мкм (ФОП)	Пар, 1000°C, 4000 с	–	–	Повышенная стойкость к окислению, хорошая адгезия покрытия из Cr;	[132]
Zircaloy-4 + Cr, 20–70 мкм (ХГН)	Пар, 1100, 1200°C, 1 ч (с последующим охлаждением в воде)	–	13.4 мг	– снижение интенсивности образования Н ₂ в 14 раз по сравнению с Zr	[134]
Макеты ТВЭЛов Zircaloy-4 + Cr, 25 мкм (ХГН) / 10 мкм (МР)	Смесь Ar с O ₂ и водяным паром, 1000°C, 1 ч 1200°C, 1 ч 1500–1600°C, 1 ч Пар, 1200°C, 1 ч	0.01 0.02/0.06 0.046/0.5 22.5	46.7/47.4 мл 84.5/205.6 мл 1475/1949 мл –	– Более высокая стойкость к окислению и меньшая генерация Н ₂ для образцов с покрытиями; – усиление сопротивления окислению с увеличением толщины покрытия	[102]
Zircaloy-4 + Cr, 70 мкм (атмосферное плазменное напыление (АПН))					

Продолжение табл. 6

Материал	Условия испытаний	Прирост массы, мг/см ²	Содержание Н ₂ , млн ⁻¹	Комментарий	Ссылка
Покрывтия из Si					
Zircaloy-4 + ZrSi ₂ 4 мкм (МР)	Воздух, 700°С, 5 ч	0.5	–	Уменьшение прироста массы и образование оксидного слоя для образцов с покрытиями	[137]
Zircaloy-4 + Si, 70 мкм (АПН; лазерное сканирование (ЛС))	Пар, 1200°С, 2000 с	≤ 2.5	–	– Плохая адгезия Zr с покрытием из Si (АПН); – стойкость к окислению покрытия Si (АПН + ЛС)	[68]
Покрывтия из CrAl					
Zr + CrAl (ДИ)	Пар, 1200°С, 300 с	–	–	– Стойкость покрытия к окислению; – образование на внешней поверхности образца тонкого защитного слоя Cr ₂ O ₃ , а также тонкого слоя Al ₂ O ₃ в матрице сплава CrAl вблизи поверхности; – взаимная диффузия покрытия и Zr с образованием Cr ₂ Zr наблюдалась только в некоторых местах вблизи границы покрытие–подложка	[81]
Zircaloy-4 + CrAl (ионно-дуговое покрытие (ИДП))	Вода, 360°С, 18.9 МПа, 240 сут	0.35	–	Улучшенная коррозионная стойкость по сравнению с Zr	[107]
Нитриды (покрытия)					
Э110 + CrN Э110 + Cr, 2 мкм (МР)	Пар, 900–1100°С, 1200 с	T = 1100°С: 5.2 (Cr), 22–35.9 (CrN)	T = 400°С: ≤ 0.03 мас. % (NiCr, NiCr ₉ и Cr) ~0.3 мас. % (Ni ₉ Cr)	– Высокое поглощение Н ₂ сплавом Э110 и низкая стойкость к окислению покрытия с высоким содержанием Ni (83 ат. %); – низкая водородопроницаемость для покрытий с содержанием Cr ≥ 45 ат. %, что снижает скорость поглощения Н ₂ сплавом; – стойкость к окислению покрытий из NiCr увеличивается с ростом содержания Cr в покрытии	[82], [74]
Zircaloy + CrN (МР)	Пар, 1000°С, 1 ч Вода, 300°С, 30–120 сут	2.36 –	– 9.3 ± 0.4 (30 сут); 9.8 ± 0.5 (60 сут); 10.1 ± 0.8 (120 сут). Образцы с цаппинами: 15.7 ± 0.8 (30 сут); 14.0 ± 0.7 (60 сут); 28 ± 1 (120 сут). Без покрытия: 37 ± 2 (30 сут); 26 ± 1 (60 сут); 29 ± 1 (120 сут)	Коррозионная стойкость покрытия из CrN в среде пара и воды	[66]

Продолжение табл. 6

Материал	Условия испытаний	Прирост массы, мг/см ²	Содержание Н ₂ , млн ⁻¹	Комментарий	Ссылка
Zirlo + TiN, 10 мкм Zirlo + TiAlN, 10 мкм (катодно-дуговое ФОП)	Вода, 360°C, 18.7 МПа, 90 сут	0.06	—	— Уменьшение прироста массы и скорости коррозии по сравнению с образцом без покрытия; — лучшей устойчивостью к коррозии обладает восьмислойное покрытие TiN/TiAlN с внешним слоем TiN 1 мкм	[138]
FeCrAl (покрытия)					
Zircaloy-4 + FeCrAl (ХГН)	725°C, 500 ч, радиационное воздействие с 3.5 МэВ	—	—	— Образование фаз FeZr ₃ , (Fe,Cr) ₂ Zr, ZrC; — радиационное распухание не наблюдалось ни в одной из фаз, хотя они становились аморфными	[135]
Zircaloy-4 + Cr + FeCrAl-ODS (ЛНП)	Вода, 360°C, 18.9 МПа, 180 сут	0.35	—	— Образование на поверхности FeCrAl/Cr тонкой оксидной пленки толщиной менее 1 мкм; — дисперсное усиление оксидом (ODS) улучшило сопротивление ползучести и высокотемпературной деформации	[107]
Zircaloy-4 + FeCrAl, 150 мкм (АПН)	Пар, 1200°C, 1 ч	50.5	—	— Большой прирост массы на образцах с покрытием из FeCrAl по сравнению с чистым Zr; — пористая микроструктура образца с покрытием из FeCrAl после окисления с наличием трещин в сечении	[102]
Zircaloy-4 + FeCrAl (горячее изостатическое прессование)	Пар, 0.34 МПа, 1200, 1300°C, 8 ч	—	—	Разрушение покрытия при 1300°C с образованием слоя интерметаллида толщиной 200 мкм вследствие взаимной диффузии с Zr	[80]
Zr + Mo/FeCrAl, 306 мкм Zr + Mo/FeCrAl, 15/141 мкм (ХГН)	Пар, 1200°C, 3000 с	—	—	— Образование хрупких интерметаллических соединений (FeZr ₂ , ZrFe ₂ , Zr(Fe,Cr) ₂) для покрытия из сплава FeCrAl; — предотвращение взаимной диффузии покрытия из FeCrAl в Zr за счет промежуточного слоя Mo	[72]
Высокоэнтропийные сплавы					
AlCrFeCuNb	Вода, 360°C, 18.6 МПа, 3 сут Пар, 1200°C, 1 ч	0.167 0.3677	—	Высокая стойкость к коррозии за счет образования на поверхности фаз α -Al ₂ O ₃ и CrNbO ₄	[83]

Продолжение табл. 6

Материал	Условия испытаний	Прирост массы, мг/см ²	Содержание Н ₂ , млн ⁻¹	Комментарий	Ссыл-ка
FeCrAl					
Fe-10Cr-6Al-2Mo (C06M), Fe-13Cr-5Al-2Mo (C35M3), Fe-13Cr-6Al-2Mo (C36M3), Fe-13Cr-7Al-2Mo (C37M), Fe-13Cr-5Al-2Mo-1Nb (C35MN6B)	Вода, 290°C, 9 мес., нормальный водно-химический режим (BWR-NWC)	-0.15 (C37M) -0.1 (C35M3) -0.05 (C06M) -0.02 (C36M3) 0.03 (C35MN6B)	—	— Более интенсивный рост оксидного слоя в воде с высоким содержанием Н ₂ ; — наилучшие результаты продемонстрировал сплав C06M	[146]
Сплав FeCrAl (APMT) и AISI310	Вода, 290°C, водородный водно-химический режим (BWR-HWC)	-1.3 (C37M) -0.9 (C36M3) -0.7 (C35M3) -0.5 (C35MN6B) 0.05 (C06M)	—	— Образование оксидов типа шпинель в обогащенной Н ₂ воде; — образование структуры типа гематит (Fe ₂ O ₃), устойчивый к коррозии) в воде, обогащенной О ₂	[148]
	Вода, 330°C, 15 МПа, 1 год (условия PWR)	-0.15 -0.03	—		
	Вода, 290°C, 7 МПа, 1 год (BWR-HWC)	-0.23 -0.07	—		
	Вода, 290°C, 7 МПа, 1 год (BWR-NWC)	0.03 0.05	—		
	Вода, 340°C, 15.16 МПа, 200 ч (предварительное радиационное воздействие потоком ионов Fe до повреждающих доз 10 и 60 сна)	0.06 (60 сна ¹) 0.055 (10 сна) 0.045 (необлученный)	—	— Образование на поверхности сплава слоя оксида хрома, растущего пропорционально времени коррозии; — коррозия вызывает образование двойной оксидной структуры, состоящей из внешнего слоя гематита и внутреннего слоя из хромшпинели. Эта структура растет пропорционально времени коррозии и дозе облучения	[152]
FeCrAl (Kanthal APM)	Вода, 360°C, 18.5 МПа, 500 сут Пар, 1200°C, 3000 с Пар, 1200°C, 12 сут Пар, 900°C, 1 мес.	-0.01 0.6 1.2 0.3	—	Скорость окисления значительно ниже, чем для Zr	[150]
FeCrAl (Kanthal AF)			—	Морфология оксидного слоя свидетельствует о различных механизмах окисления при 900 и 1200°C	[143]
42XNM					
42XNM	Пар, 1200°C, 500 с	0.5	—	Удельный привес в 24 раза ниже, чем для Zr	[40, 41]

¹ Смещение на атом.

Продолжение табл. 6

Материал	Условия испытаний	Прирост массы, мг/см ²	Содержание Н ₂ , млн ⁻¹	Комментарий	Ссылка
SiC					
SiC (ХОП)	Пар, 1200°С, 1 ч Вода, 360°С, 20 МПа, 210 сут	0.011 -0.03 (с растворенным Н ₂ 2.7 млн ⁻¹) -10 (без растворенного Н ₂)	-	Снижение скорости коррозии SiC в воде с растворенным Н ₂ по сравнению с водой без растворенного Н ₂	[160]
SiC (ХОП, химическая ин-фильтрация из пара)	Вода, 330°С, 15 МПа, 1 год (условия РWR), 3 мес. Вода, 290°С, 7 МПа, 1 год (BWR-HWC), 2 мес. Вода, 290°С, 7 МПа, 1 год (BWR-NWC), 2 мес.	-0.075 -0.04 -0.225	-	-	[161]
SiC (ХОП), полированный и неполированный	Вода с содержанием 1-4 млн ⁻¹ О ₂ и 0.15-3 млн ⁻¹ Н ₂ , 288°С, 2000 ч 320°С, 600-2000 ч 350°С, 400-600 ч Вода, 320°С, 20 МПа, 168 ч (предварительное радиационное воздействие ионами Si с 5.1 МэВ при 400 и 800°С) Вода, 350°С, 16.8 МПа, 1000 ч	-0.7...-0.03 -1.1...-0.05 -2.7...+0.025 -	-	Более медленная коррозия полированных образцов, этот эффект более выражен с ростом содержания О ₂	[162]
SiC (ХОП)			-	Более быстрая коррозия облученных образцов по сравнению с необлученными	[163]
SiC 25×2 5×4 мм ³ (высококоростное горячее прессование в графитовом тигле в вакууме), в том числе с примесями Cr и Si		-0.0849 (SiC + Cr) -0.1253 (SiC) -0.1066 (SiC + Si)	-	- Более высокое содержание углерода в поверхности после испытаний; - высокая растворимость и унос Si теплоносителями	[164]

Окончание табл. 6

Материал	Условия испытаний	Прирост массы, мг/см ²	Содержание Н ₂ , млн ⁻¹	Комментарий	Ссылка
SiC (ХОП) и SiC _f /SiC 25×6×1 мм Без покрытий, с покрытиями из Cr, CrN, TiN, ZrN, NiCr, Ni	Вода (2 млн ⁻¹ O ₂), 288°C, 400 ч	-0.02 (ХОП-SiC); -2 (SiC _f /SiC); 0.3 (SiC + TiN); 0.2 (SiC+Ni); 0.1 (SiC + Cr) 0.3 (SiC+NiCr) -5 (SiC + ZrN) -5.3 (SiC + NiCr)	-	Сильная потеря веса образцов с двухслойной структурой по сравнению с SiC (ХОП)	[165]
SiC (ХОП) + TiN, Cr, CrN, Cr/CrN (ФОП)	Вода (1-2 млн ⁻¹ O ₂ ; 0.15 млн ⁻¹ H ₂), 288-350°C, 2600 ч	1-2 млн ⁻¹ O ₂ ; -3.5 (SiC + Cr) -1 (SiC + CrN) -1.7 (SiC + TiN) 0.15 млн ⁻¹ H ₂ ; 0.02 (SiC + Cr) -0.2 (SiC + CrN) -0.1 (SiC + TiN)	-	- Отслоение покрытия из-за образования нестабильных оксидов Cr с элементами язвенной коррозии; - образование нестабильных оксидов CrN с отслаиванием покрытия преимущественно в местах дефектов, высокая химическая защита при отсутствии дефектов; - полное окисление и отслаивание покрытий из TiN в течение нескольких сотен часов	[166]
SiC + Cr (СМР, ИДП, СМР + ИДП)	Пар, 1100°C, 90 мин Пар, 1200°C, 90 мин	20 60 (СМР), 110 (ИДП)	-	- Хорошая адгезия покрытий, нанесенных методами СМР и СМР + ИДП; - отслоение покрытия, нанесенного методом ИДП	[95]
4Н-SiC	Влажный и сухой O ₂ , 1100°C, 30-180 мин	-	-	Рост толщины оксидного слоя по параболическому и линейному законам при больших и малых временных промежутках соответственно, что связано с активным либо пассивным механизмами окисления	[167]
Углеродное волокно Т-300 + SiC	O ₂ -Аг, парциальное давление - 0.5-0.005 атм, 816-1538°C, 325 ч	-0.2 (1343°C, 100 ч) -0.7 (1149°C, 100 ч) -0.9 (816°C, 100 ч)	-	Активное окисление SiC при наиболее высокой температуре и наиболее низком парциальном давлении O ₂	[168]
Трубки SiC триплексной структуры	Аг с различным содержанием водяного пара (10, 30 и 60 кПа), ≤ 2000°C	4.8×10 ⁻⁴ мг/(см ² с ^{1/2}) (10 кПа) 1.2×10 ⁻³ мг/(см ² с ^{1/2}) (30 кПа)	3 г/м ² ч (1600°C) 12-61 г/м ² ч (1700-1800°C)	- Прирост массы образца с увеличением времени выдержки и повышением содержания водяного пара; - выделение Н ₂ в 40 раз меньше, чем при аналогичном окислении Zr	[170]

пературных испытаний. Несмотря на это, при высоких температурах (1500–1600°C) покрытия нельзя считать защитными, поскольку наблюдается интенсивная взаимная диффузия Cr–Zr.

4.3. Покрытия из сплава FeCrAl. Согласно [102], FeCrAl не защищает цирконий в условиях АПТ (табл. 6 [80, 102, 135]). Для образца с покрытием из FeCrAl после окисления наблюдается диффузия материалов покрытия и оболочки, что подтверждает необходимость диффузионного барьера с подложкой. В [136] для уменьшения интенсивности образования эвтектического слоя FeCrAl–Zr с низкой температурой плавления (928°C) предлагается наносить барьер из Mo [72]. Использование Cr в качестве промежуточного слоя привело к образованию на поверхности FeCrAl–Cr тонкой оксидной пленки толщиной менее 1 мкм при нормальных условиях работы реактора в течение 180 сут (табл. 6 [107]). Дисперсное упрочнение оксидами с использованием порошка Y_2O_3 приповерхностного слоя циркония перед нанесением покрытий Cr–Al и Cr–FeCrAl позволило улучшить сопротивление ползучести и высокотемпературной деформации образцов. Из-за диффузии O_2 в сплав Cr–Al образовались сложные микроструктуры, в то время как столбчатая структура на границе раздела осталась прежней даже после высокотемпературного окисления [81].

4.4. Керамические покрытия. Керамические покрытия (карбиды и нитриды) обладают высокими термическими и механическими свойствами, устойчивостью к радиационным воздействиям, твердостью и хорошей износостойкостью (табл. 6 [137]). В качестве защитных покрытий в ряде исследований рассматриваются соединения на основе Ti, где демонстрируется стойкость таких покрытий к коррозии и их защитные свойства от насыщения H_2 (табл. 6) [97, 138]. Однако, как сообщается в обзоре [139], Ti быстро окисляется при высоких температурах и диффундирует в покрытие, что может ослабить защитный эффект Al_2O_3 или SiO_2 . Авторы [62] считают, что пленки из TiN не подходят для использования в качестве покрытий на циркониевых сплавах, поскольку TiN склонен к диссоциации под воздействием ионного облучения. При этом создаются зоны, обогащенные титаном, в которых окисление при высоких температурах приводит к образованию газообразного H_2 (аналогично циркониевым сплавам). Покрытия из NiCr менее хрупкие по сравнению с покрытиями из чистого Cr, однако их механические свойства ухудшаются сильнее, чем для хромового покрытия после испытаний на окисление (табл. 6) [74, 82]. Установлено, что более плотные покрытия лучше защищают Zr, тогда как тонкие столбчатые

покрытия не предотвращают диффузию N и O_2 в Zr. Однако наилучшую стойкость к окислению проявляют покрытия из чистого Cr.

В реакторе Halden проводились испытания цилиндрических образцов из Zircaloy-4 с нитридными покрытиями (CrN, TiAlN, AlCrN) [63, 64]. Исследования показали, что покрытия из TiAlN и AlCrN растворяются после облучения. Покрытие из CrN продемонстрировало лучшую стойкость, но под воздействием нейтронного облучения произошло отслаивание на 20% всей площади из-за растрескивания покрытия и образования под трещинами слоя ZrO_2 . Другие испытания циркониевых образцов с покрытием из CrN, проведенные в реакторе Halden, продемонстрировали более высокую стойкость к коррозии в среде пара и воды (табл. 6) [65, 66].

Также рассматривается возможность применения высокоэнтропийных сплавов, содержащих не менее пяти элементов и обладающих высокой термической стабильностью, стойкостью к окислению, коррозии и радиационным повреждениям. Однако низкая пластичность таких сплавов не позволяет изготавливать из них длинные тонкие трубки ТВЭЛов, поэтому такие сплавы стоит рассматривать только как покрытия циркониевых оболочек ТВЭЛов. В свою очередь применение высокоэнтропийных сплавов для покрытия оболочек ТВЭЛов выглядит проблематичным из-за возможного образования низкотемпературной эвтектики, а также сложных оксидов, образующихся после высокотемпературного окисления.

4.5. Оболочки ТВЭЛов из ферритной стали. Достоинством ферритных сталей является стойкость к окислению при высоких температурах в атмосфере влажного воздуха за счет образования оксидов Cr и Al. Исследования ферритных сталей, проведенные в General Electric [140], показали, что при их использовании в качестве материала оболочки ТВЭЛа не возникает проблемы гальванической (теневого) коррозии, свойственной для циркониевых сплавов при нахождении вблизи них материалов из других металлов (обычно никелевых сплавов или нержавеющей стали). Ферритные стали с высоким содержанием хрома демонстрируют отличное сопротивление трещинообразованию и развитию уже появившихся трещин в воде под давлением и коррозии при высоких температурах в атмосфере водяного пара.

Отдельное внимание стоит уделить сплаву FeCrAl. Стойкость сплавов FeCrAl в атмосфере воздуха и водяного пара объясняется формированием прочной и тонкой (до 1 мкм) пленки оксида Al, которая выполняет защитные функции практически до точки плавления сплава

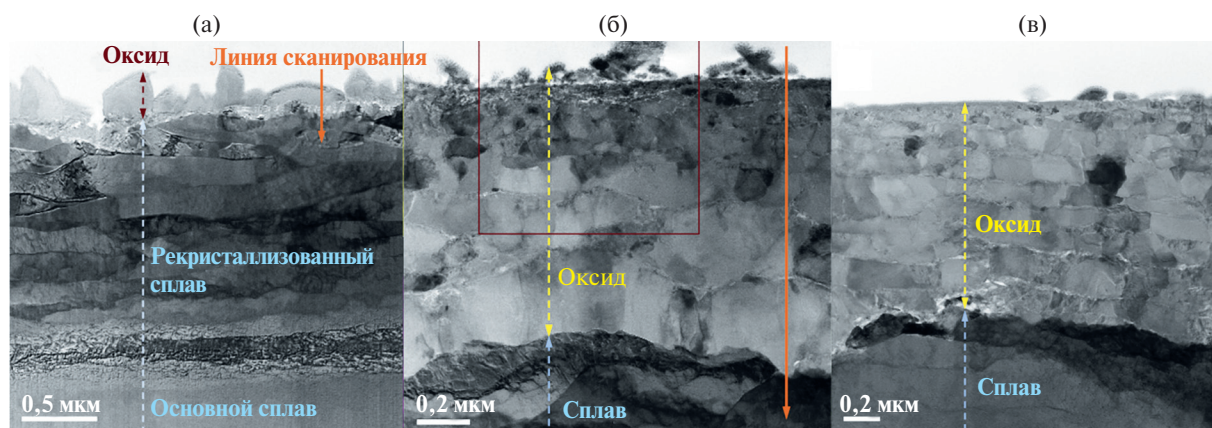


Рис. 12. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия поперечного сечения сплава FeCrAl после годового испытания: (а) — условия BWR-NWC (нормальный водно-химический режим); (б) — BWR-HWC (водородный водно-химический режим); (в) — PWR [148].

(около 1450°C) [141]. В работе [142] показано, что защитный слой оксида алюминия появляется уже при температуре 700°C. В [143] (табл. 6) рост оксида алюминия при высокотемпературном окислении происходил по параболическому закону. Скорость роста оксидного слоя в основном определяется температурой выдержки, в то время как концентрация O_2 в газовой атмосфере оказывает незначительное влияние на кинетику окисления.

В работе [144] продемонстрирована интенсификация окисления сплава FeCrAl при температурах 900°C в присутствии водяного пара ($O_2 + 40\% H_2O$). Авторы утверждают, что на скорость окисления влияет перенос ионов кислорода через $\gamma-Al_2O_3$. При этом обнаружено, что в атмосфере сухого O_2 для сплава FeCrAl наблюдается увеличение эффективной толщины слоя $\gamma-Al_2O_3$. Следовательно, интенсификация окисления сплава FeCrAl в атмосфере H_2O связана со стабилизацией растущего внешнего слоя $\gamma-Al_2O_3$ за счет его гидроксидирования. Исследования показывают, что существует необходимость в соблюдении пропорции между содержанием Cr и Al в сплаве FeCrAl, иначе при высоких температурах на поверхности может образоваться оксид железа, т.е. термодинамически нестабильный оксид по отношению к высокотемпературному пару [145].

Сплавы FeCrAl различного состава демонстрируют коррозионную стойкость при нормальных условиях эксплуатации реактора (см. табл. 6) [146–150]. Оксиды Cr_2O_3 и Al_2O_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов, что делает их подвижными внутри шпинели и позволяет пассивировать поверхность в широком диапазоне температур при взаимодействии с водой. Это привело исследователей из KAERI к замене чистого хромового покрытия на покрытия из Cr–Al [151].

Для сплава FeCrAl (APMT) после годовых автоклавных испытаний максимальная глубина коррозии составила 2 мкм, что намного меньше толщины оболочки ТВЭЛа (рис. 12 [148]). Установлено, что добавка Nb (1–2%) улучшает коррозионную стойкость сплава FeCrAl в атмосфере перегретого водяного пара за счет содействия образованию более однородной и непрерывной пленки оксида алюминия [147]. Однако в [147] отмечается, что большое содержание ниобия ухудшает стойкость к коррозии при высоких температурах. Критически важными являются исследования, проведенные на предварительно облученных образцах [152] (табл. 6). Установлено, что на начальной стадии коррозии оксид хрома защищает образец, однако на более позднем этапе коррозии дефекты, вызванные облучением, ускоряют коррозионные процессы.

Поскольку FeCrAl является ферритным ОЦК-сплавом, диффузия трития через оболочку ТВЭЛа в теплоноситель может быть даже выше, чем при использовании аустенитного ГЦК-материала на основе железа. Ожидается более интенсивный выход трития в теплоноситель, так как проницаемость сплава FeCrAl для H_2 приблизительно в 100 раз больше по сравнению с цирконием [153]. Тем не менее есть основания полагать, что окисление оболочки ТВЭЛа с внутренней и внешней сторон будет эффективным барьером для диффузии водорода через оболочку ТВЭЛа [154]. В [154] использовались тонкие пленки на основе Al–Cr–O, поскольку такое сочетание элементов создает устойчивую структуру типа корунд с химической стабильностью, как у Al_2O_3 . Пленки толщиной 2 мкм наносились методом дугового испарения на образец из малоактивируемой ферритно-мартенситной стали марки EUROFER 97, они показали высокие барьерные свойства для проникновения водорода.

4.6. Хром-никелевые сплавы. Главное преимущество сплава 42ХНМ перед цирконием — неподверженность реакциям с водяным паром, которые сопровождаются повышенным выделением H_2 . Коррозионные испытания, проведенные в АО «ВНИИНМ» [40, 41] (табл. 6), свидетельствуют о том, что сплав 42ХНМ практически не окисляется при 1200°C в течение 500 с. В работе [155] показано, что коррозионная стойкость сплава 42ХНМ в различных агрессивных средах на несколько порядков выше по сравнению с нержавеющей сталью, так как он имеет способность к самопроизвольной пассивации за счет высокого содержания хрома.

У сплава 42ХНМ наблюдается высокая стойкость к межкристаллитному коррозионному растрескиванию по сравнению с аустенитной сталью. В [156, 157] установлено, что сплав 42ХНМ по времени до разрушения превосходит аустенитные сплавы более чем в 100 раз. При времени выдержки 100 000 ч разрушение ампул из сплава 42ХНМ не зафиксировано. В результате облучения на поверхности сплава 42ХНМ образуется плотная равномерная оксидная пленка толщиной менее 1 мкм, защищающая его от коррозии. Результаты автоклавных испытаний (вода, 325°C, $P = 155$ бар, 66–858 ч) хром-никелевых сплавов свидетельствуют о многослойной структуре образовавшегося оксидного слоя [158]. При этом внутренний слой состоит из пленки $Ni_{(1-x)}Fe_xCr_2O_4$, в которой содержание Fe и Ni зависит от их концентрации в сплаве, а также включений Cr_2O_3 вдоль границы оксида и сплава. Внешний слой состоит из $NiFe_2O_4$ и $Ni(OH)_2$.

Однако для сплавов ХНМ свойственно низкотемпературное радиационное охрупчивание, которое приводит к падению пластичности этого сплава до уровня нескольких процентов при температурах выше 600°C, что на данном этапе работ ограничивает его использование в качестве материала оболочек ТВЭЛов [159].

4.7. Карбид кремния SiC. Принципиально важными являются исследования, посвященные коррозии SiC в воде при температурах, характерных для нормальных условий работы реактора. При проведении испытаний, имитирующих условия PWR (без радиационного воздействия), использование SiC привело к снижению коррозии по сравнению с циркониевым сплавом [34]. Микроструктура поверхности практически не изменилась после 210 сут испытаний (рис. 13 [160]). Термодинамический анализ, представленный в [161] (см. табл. 6), продемонстрировал, что в условиях работы реактора SiC реагирует с водой, образуя при этом оксид кремния, который повторно взаимодействует с водой, переходит в ортокремневую кислоту и растворяется в теплоносителе. Растворимость растет с по-

вышением температуры и давления. Влияние кислотности среды становится заметным при $pH > 8$, что приводит к резкому увеличению растворимости SiO_2 . Также сильное влияние оказывает растворенный O_2 , ускоряя коррозионные процессы. В [162] показано, что коррозия становится более интенсивной с ростом температуры воды и содержания в ней O_2 (см. табл. 6). В случае, когда O_2 практически отсутствует, коррозия протекает медленно. При этом большое влияние на коррозионный процесс оказывает содержание в воде других примесей, таких как В и Li. Авторами [162] разработана модель, согласно которой толщина оболочки ТВЭЛа из SiC уменьшится на 1.3 мкм за 5 лет выдержки в воде с температурой 320°C без учета радиационного воздействия и с низким уровнем растворенного O_2 .

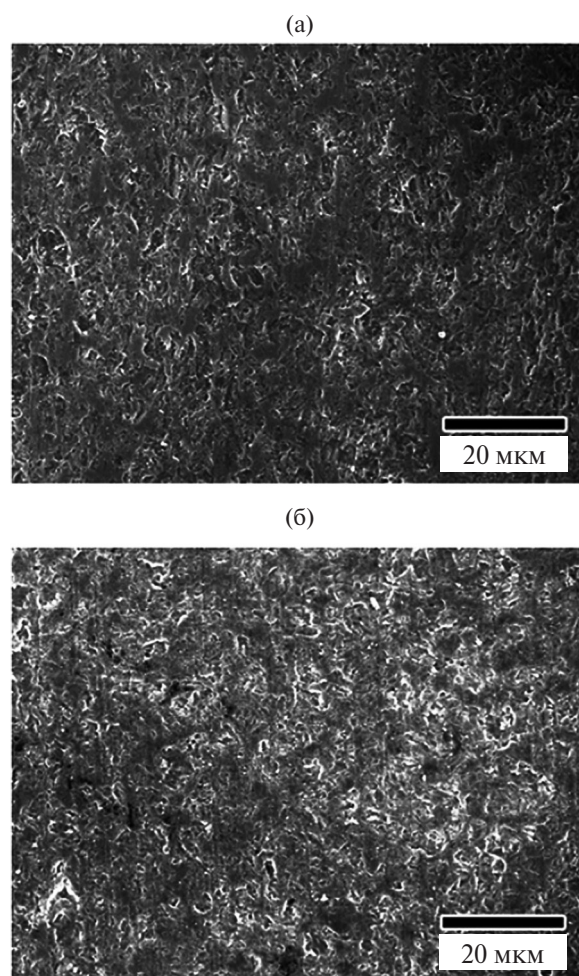


Рис. 13. Сканирующая электронная микроскопия верхней поверхности образцов SiC, полученных методом химического осаждения из паровой фазы: (а) — перед испытанием на коррозию; (б) — после испытания на коррозию в течение 210 сут в условиях, имитирующих PWR, с контролем растворенного H_2 [160].

В экспериментах в воде при высоких давлениях на облученных образцах SiC (см. табл. 6) [163] установлено, что с ростом интенсивности потока бомбардирующих частиц и смещением атомов в узлах решетки коррозия протекает более интенсивно (рис. 14 [163]). Причиной сильной коррозии облученных образцов может являться их низкая сопротивляемость диффузии O_2 , поскольку в экспериментах наблюдалась диффузия O_2 (3 нм) в образец. Существует подход, в рамках которого в состав SiC предлагается вносить добавки для уменьшения коррозионной активности в воде.

Эксперименты по коррозионной стойкости SiC, проведенные на базе Харьковского физико-технического института [164], показали, что добавка хрома в состав SiC улучшает коррозионную стойкость за счет образования устойчивого к коррозии оксида хрома (Cr_2O_3). При этом такие добавки не ухудшают механические свойства образца, что делает это направление достаточно перспективным.

Для уменьшения химического взаимодействия SiC с водой предлагается использование защитных покрытий. Результаты испытаний [165] показали, что наилучшие защитные свойства демонстрируют покрытия из Cr, Ni, CrN. Несмотря на то, что в воде, насыщенной H_2 , все покрытия оставались химически стабильными, ни одно из покрытий не выдержало испытаний в насыщенной O_2 воде [166] (см. табл. 6).

В экспериментах на высокотемпературное окисление SiC с хромовыми покрытиями, нанесенными различными способами, наблюдается переход от плотной к более пористой микроструктуре хрома после окисления при $1200^\circ C$ [95] (табл. 6). Как показали исследования [167], структура SiC также влияет на характер окисления. Авторы использовали политип 4H-SiC для изучения кинетики окисления в сухом и влажном кислороде. Модификация 4H-SiC представляет собой гексагональную элементарную ячейку с полярными и неполярными гранями, поскольку в зависимости от ориентации кристалла на его поверхность выходят атомы Si или C либо и те, и другие в равном количестве. Эксперименты показали, что скорость роста оксидного слоя выше на поверхности углеродной грани кристалла (в 4–8 раз), причем в атмосфере влажного кислорода эта разница более заметна.

Эксперименты по высокотемпературному окислению углеродного волокна T-300, защищенного слоем SiC, показали, что парциальное содержание кислорода оказывает большее влияние, чем температура образца [168] (табл. 6). После экспериментов на покрытии SiC были зафиксированы трещины, появление которых об-

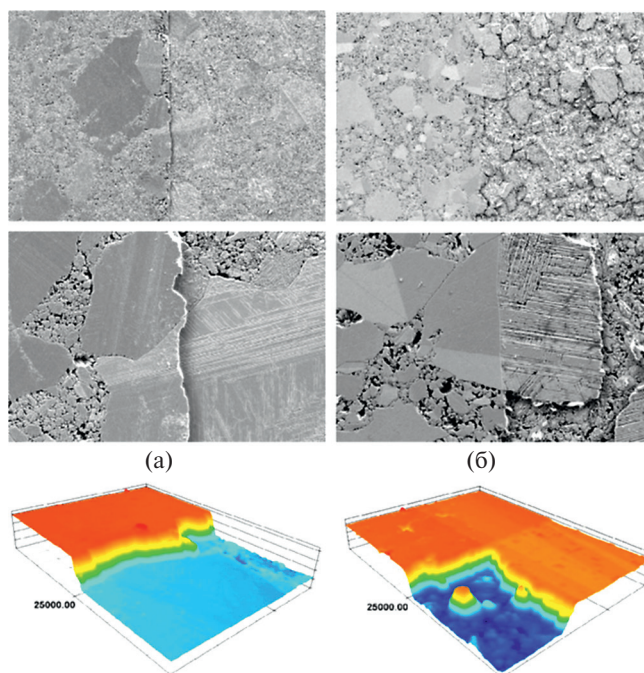


Рис. 14. Изображения корродированных поверхностей образцов, предварительно облученных до 0.6 сна: (а) — облучение при температуре $400^\circ C$; (б) — $800^\circ C$ [163]; на всех рисунках видна граница между облученной (правая половина) и необлученной (левая) зонами.

условлено как процессом окисления, так и термическими микронапряжениями в образце, которые являлись доминирующими, так как трещинообразование наблюдалось уже при минимальном содержании O_2 . Следует отметить, что при высоких температурах и низком содержании O_2 реакция проходит по формуле $SiC + O_2 = SiO + C$, т.е. SiC может переходить в газовую фазу. В исследованиях [169] продемонстрировано два механизма окисления SiC и Si_3N_4 при высоких температурах: активное и пассивное. Активное окисление сопровождается потерей массы за счет генерации газообразного SiO. Пассивное окисление, напротив, сопровождается образованием защитного твердого слоя SiO_2 и приростом массы образца. Главным фактором, определяющим механизм активации, является давление газообразного SiO. Было обнаружено появление пузырей газа CO между слоями SiC/SiO₂ при температурах испытаний выше $1600^\circ C$. SiC взаимодействует с водяным паром при температурах выше $1100^\circ C$ следующим образом:



Несмотря на то что в ходе реакции выделяется газообразный водород, скорость протекания этой реакции на три порядка ниже, чем парциальной реакции.

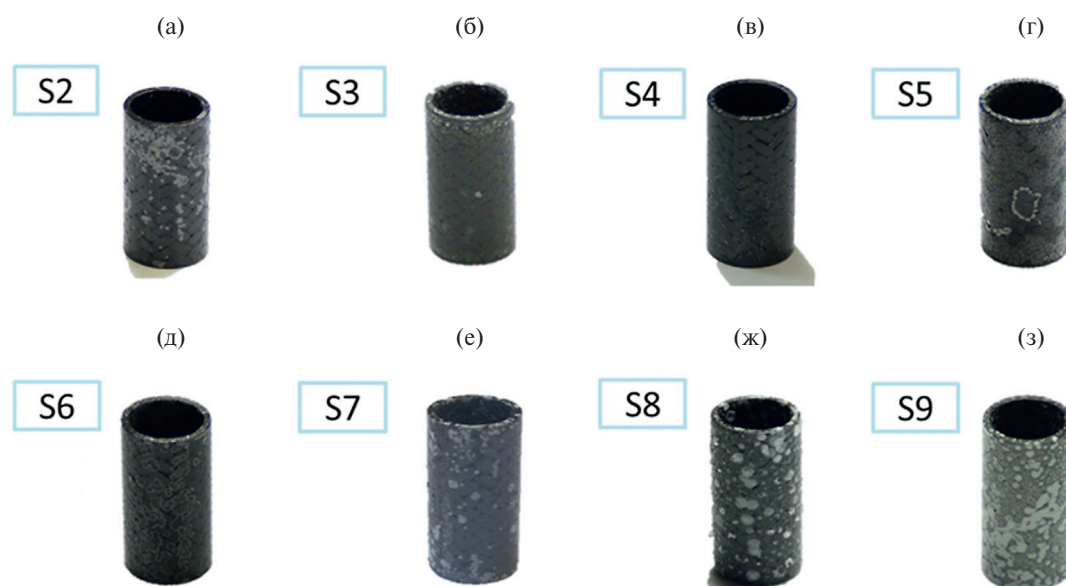


Рис. 15. Фотографии образцов, окисленных при 1600°C и различных парциальных давлениях водяного пара [170]: (а) – 10 кПа, 16 ч, максимальный поток – 66 л/ч; (б) – 60, 22, 64; (в) – 30, 22, 64; (г) – 60, 22, 133; (д) – 30, 25, 133; (е) – 30, 22, 133; (ж) – 60, 64, 64; (з) – 60, 22, 133.

В работе [170] показано, что длительная выдержка SiC при высоких температурах приводит к образованию пузырей в поверхностном слое (рис. 15 [170]). В диапазоне температур 1700–1800°C образуется тонкий слой диоксида кремния, что объясняется тем, что эти температуры близки к его температуре плавления.

Важной и малоисследованной проблемой является химическое взаимодействие SiC с топливом. Авторы [171] исследовали взаимодействие SiC–UO₂ при высоких температурах. Термодинамический анализ фазовых диаграмм продемонстрировал, что взаимодействие SiC и UO₂ приводит к образованию SiO₂, свободного углерода C, газообразного CO и в меньшей степени SiO и CO₂. Когда соотношение [O]/[U] < 2, реакция приводит к образованию силицида и карбида урана, а также USi_{1.88} и UC. Экспериментальные результаты подтверждают термодинамические расчеты. В обоих вариантах эксперимента жидкая фаза образуется в диапазоне температур 1577–1677°C, которые значительно выше, чем при взаимодействии UO₂ и Zr (1127°C). В этом отношении оболочка ТВЭЛов из SiC представляется более надежной по сравнению с цирконием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы основные направления развития толерантного топлива в мире, касающиеся материалов оболочек ТВЭЛов. Представлено описание преимуществ и недостатков основных концепций толерантного топлива, которые предполагают нанесение покрытий на циркони-

евые сплавы либо полную замену циркониевой оболочки ТВЭЛов новыми материалами (различные сплавы, керамические композиты). Выполнен анализ исследований химической стойкости оболочек ТВЭЛов к воде, водяному пару и кислороду. Обобщение и анализ результатов отечественных и зарубежных исследований позволили сформулировать следующие выводы.

Наиболее высокий уровень технологической готовности наблюдается для циркониевых оболочек ТВЭЛов с хромсодержащими покрытиями. Выявлено, что от метода нанесения покрытий зависят их прочностные свойства, особенно при высоких температурных и механических нагрузках. Также хорошо изучены технологии изготовления оболочек ТВЭЛов из сплавов FeCrAl, а в России активное развитие получила концепция использования хромоникелевого сплава 42ХНМ. Экспериментальные ТВС с оболочками ТВЭЛов указанных типов уже загружены на действующие АЭС для получения результатов по их испытаниям в условиях работы реактора. Использование в качестве материалов оболочек ТВЭЛов тугоплавкого металла молибдена и SiC_f/SiC-композитов на данный момент находится на стадии исследований и разработок, поскольку такие концепции требуют решения проблем по созданию полномасштабных нехрупких оболочек ТВЭЛов до их эксплуатации в условиях работы реактора.

В целом использование защитных покрытий, прежде всего из хрома, а также оболочек ТВЭЛов из сплава FeCrAl, хром-никелевых сплавов и SiC снижает интенсивность окисления до темпера-

туры образования жидких эвтектик или плавления оболочки ТВЭЛа по сравнению с цирконием. Однако при этом наблюдаются проблемы, свойственные каждой из предложенных концепций ТТ. Так, у хромовых покрытий существует зависимость сопротивления окислению от толщины и структуры покрытия. Кроме того, наблюдается проблема резкого возрастания генерации H_2 при неизбежном сходе покрытия с циркония при высоких температурах, особенно при достижении эвтектических температур $Cr-Zr$. При высоких температурах (выше $1200^\circ C$) хромовые покрытия могут растрескиваться из-за резкого возрастания разницы в значениях коэффициентов термического расширения хрома и циркония при повышении температуры. Для покрытий из $FeCrAl$ и $CrAl$ растворение при нормальных условиях работы реактора не наблюдается, однако вполне возможна диффузия металлов и образование эвтектики при температурах выше $900^\circ C$, что требует дальнейших исследований. Для SiC не решены проблемы производства длинных волокон из SiC , низкой ударной прочности трубок и сварки с хвостовиками.

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 19-79-10116-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никулина А.В. Нодулярная коррозия циркониевых изделий // ВАНТ. Сер. Материаловед. нов. мат. 2012. № 1. С. 79.
2. Ramasubramanian N. Shadow Corrosion // J. Nucl. Mater. 2004. V. 328. № 2–3. С. 249.
3. Мелеховец А.Ю., Пышин И.В. Гальваническая коррозия циркониевых сплавов в водном теплоносителе // Изв. вузов. Сер. Ядерная энергетика. 2020. № 2. С. 52.
4. Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации – фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК // Металловед. терм. обр. мет. 2003. № 8. С. 40.
5. Стоев П.И., Воеводин В.Н., Папиров И.И., Тихоновский М.А., Виноградов Д.В., Вьюгов Н.П. Влияние наводороживания на анизотропию механических свойств твэльных труб из сплава $Zr-1\% Nb$ // ВАНТ. 2016. № 2 (102). С. 38.
6. Accident-Tolerant Materials for Light Water Reactor Fuels / Ed. Rebak R.B. Elsevier, 2020. 221 p.
7. Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных станций. НП-082-07. М., 2007.
8. Кириллов И.А., Харитонова Н.Л., Шарафутдинов Р.Б., Хренников Н.Н. Обеспечение водородной безопасности на атомных электростанциях с водоохлаждаемыми реакторными установками. Современное состояние проблемы // Ядерн. рад. безопасн. 2017. Т. 2. № 84. С. 26.
9. Андрущечко С.А., Афров А.М., Васильев Б.Ю., Генералов В.Н., Косоуров К.Б., Семченков Ю.М., Украинцев В.Ф. АЭС с реактором типа ВВЭР-1000. От физических основ эксплуатации до эволюции проекта. М.: Логос, 2010. 604 с.
10. International Atomic Energy Agency, Approaches and Tools for Severe Accident Analysis for Nuclear Power Plants. IAEA, 2008.
11. Zinkle S.J., Terrani K.A., Gehin J.C., Ott L.J., Snead L.L. Accident Tolerant Fuels for LWRs: A Perspective // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. № 1–3. P. 374.
12. Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Phase I. Final Report, The Institute of Applied Energy (IAE). Tokyo, Japan. 2015.
13. Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Phase II. Summary Report, NEA No. 7525. OECD. 2021.
14. Herranz L.E., Pellegrini M., Lind T. et al. Overview and Outcomes of the OECD/NEA Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi NPS (BSAF) Phase 2 – Results of Severe Accident Analyses for Unit 1 // Nucl. Eng. Des. 2020. V. 369. P. 110849.
15. Pellegrini M., Herranz L., Sonnenkalb M. et al. Main Findings, Remaining Uncertainties and Lessons Learned from the OECD/NEA BSAF Project // Nucl. Technol. 2020. V. 206. № 9. P. 1449.
16. Долганов К.С., Киселев А.Е., Томащук Д.Ю., Капустин А.В., Моисеенко Е.В. Расчетные анализы ИБРАЭ РАН в рамках стадии 1 проекта BSAF (2014 г.) // Системный анализ причин и последствий аварии на АЭС «Фукусима-1». М.: ИБРАЭ РАН, 2018. С. 252.
17. Авария на АЭС «Фукусима-1»: опыт реагирования и уроки // Тр. ИБРАЭ РАН. 2013. Вып. 13. 246 с.
18. International Atomic Energy Agency, Accident Tolerant Fuel Concepts for Light Water Reactors. IAEA-TECDOC-1797, IAEA. Vienna, 2016.
19. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-tolerant Fuels. Nuclear Science. Paris: OECD Publ., NEA, 2018.
20. Gurgen A., Shirvan K. Estimation of Coping Time in Pressurized Water Reactors for Near Term Accident Tolerant Fuel Claddings // Nucl. Eng. Des. 2018. V. 337. P. 38.
21. Terrani K.A. Accident Tolerant Fuel Cladding Development: Promise, Status, and Challenges // J. Nucl. Mater. 2018. V. 501. P. 13.
22. Ott L.J., Robb K.R., Wang D. Preliminary Assessment of Accident-tolerant Fuels on LWR Performance during Normal Operation and under DB and BDB Accident Conditions // J. Nucl. Mat. 2014. V. 448. № 1–3. P. 520.
23. Savchenko A.M., Leontieva-Smirnova M.V., Kulakov G.V., Rechitsky V.N., Konovalov Y.V., Nikitina A.A. Peculiarities of Stainless Steels Application as ATF in VVER'S // TopFuel – 2018. Conf., Prague, Czech Republic. Sept. 30–Oct. 04. 2018.
24. Savchenko A., Ivanov V., Novikov V., Kulakov G., Skupov M., Orlov V., Uferov O., Konovalov Y. Review

- of A.A. Bochvar Institute Activities in Developing Potentially Accident Tolerant Fuel for Light Water Reactors // *Top Fuel* – 2015. Proc. Pt. I. 2015. P. 21.
25. Карпюк Л.А., Савченко А.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Кулаков Г.В., Коновалов Ю.В. Перспективы применения стальных оболочек для твэлов реакторов типа ВВЭР в рамках концепции топлива, устойчивого к аварийным ситуациям // *Атомная энергия*. 2020. Т. 128. № 4. С. 203.
 26. Карпюк Л.А., Кузнецов В.И., Маслов А.А., Новиков В.В., Орлов В.К., Рыкунов Д.В., Титов А.О. Топливо с хромовым покрытием оболочки твэла, устойчивое к аварии // *Атомная энергия*. 2021. Т. 130. № 3. С. 142.
 27. Tang C., Stueber M., Seifert H.J., Steinbrueck M. Protective Coatings on Zirconium-Based Alloys as Accident-Tolerant Fuel (ATF) Claddings // *Corros. Rev.* 2017. V. 35. № 3. P. 141.
 28. Chen H., Wang X., Zhang R. Application and Development Progress of Cr-Based Surface Coatings in Nuclear Fuel Element: I. Selection, Preparation, and Characteristics of Coating Materials // *Coat.* 2020. V. 10. № 9. P. 808.
 29. Chen H., Wang X., Zhang R. Application and Development Progress of Cr-Based Surface Coating in Nuclear Fuel Elements: II. Current Status and Shortcomings of Performance Studies // *Coat.* 2020. V. 10. № 9. P. 835.
 30. Kashkarov E., Aforu B., Sidelev D., Krinitcyn M., Gouws V., Lider A. Recent Advances in Protective Coatings for Accident Tolerant Zr-Based Fuel Claddings // *Coat.* 2021. V. 11. № 5. P. 557.
 31. Yun D., Lu C., Zhou Z., Wu Y., Liu W., Guo S., Shi T., Stubbins J. F. Current State and Prospect on the Development of Advanced Nuclear Fuel System Materials: A Review // *Mater. Rep. Energy*. 2021. № 1. P. 1.
 32. Kim H.G., Yang J.H., Kim W.J., Koo Y.J. Development Status of Accident-Tolerant Fuel for Light Water Reactors in Korea // *Nucl. Eng. Technol.* 2016. V. 48. № 1. P. 1.
 33. Bischoff J., Blanpain P., Brachet J.C., Lorrette C., Ambard A., Strumpel J., McKoy K. Development of Fuels with Enhanced Accident Tolerance. № IAEA-TECDOC-1797. 2016.
 34. Oelrich R., Ray S., Karoutas Z., Xu P., Romero J., Shah H., Lahoda E., Boylan F. Overview of Westinghouse Lead Accident Tolerant Fuel Program // *Proc. TopFuel Conf.*, 2018.
 35. Xu P., Lahoda E.J., Lyons J., Deck C.P., Kohse G.E. Status Update on Westinghouse SiC Composite Cladding Fuel Development // *TopFuel*. Paper A0109, 2018.
 36. Yamakoshi Y., Kirimura K., Kuramoto H., Noda T., Yamashita S., Fukahori T. Severe Accident Evaluations for Conventional PWR Power Plant with SiC Composite Fuel Cladding // *Proc. TopFuel* – 2018. Prague, Czech Republic, 2018.
 37. Карпюк Л.А., Краснобаев Н.Н., Маслов А.А., Новиков В.В., Орлов В.К., Титов А.О., Кузнецов В.И., Рыкунов Д.В., Качалин Г.В. Магнетронное напыление жаростойких покрытий оболочек толерантных ТВЭЛов // *ВАНТ. Сер. Материаловед. нов. мат.* 2020. № 5. С. 4.
 38. Clifford P. NRC Perspectives and Preparations for Licensing Advanced Nuclear Fuels. IAEA TM: Status of Knowledge for the Licensing of Advanced Nuclear Fuels for Water Cooled Reactors // *IAEA Tech. Meet. Licens. Adv. Nucl. Fuels Water Cooled React.* 18–22 Oct. 2021.
 39. Murakami N. Development of ATF Cladding for PWRs: Perspective from a Japanese Manufacturer // *IAEA Tech. Meet. Licens. Adv. Nucl. Fuels Water Cooled React.* 18–22 Oct. 2021.
 40. Карпюк Л.А., Новиков В.В., Кулаков Г.В., Коновалов Ю.В., Леонтьева-Смирнова М.В., Голубничий А.А., Иванов С.И., Макаров Ф.В., Глебов А.В. Сплав 42ХНМ и карбид кремния как материал оболочек твэлов, устойчивых к авариям // *Атомная энергия*. 2021. Т. 130. № 4. С. 211.
 41. Кулаков Г.В., Ватулин А.В., Еришов С.А., Карпюк Л.А., Коновалов Ю.В., Косауров А.О., Леонтьева-Смирнова М.В., Речицкий В.Н., Голубничий А.А. Перспективы использования хромоникелевого сплава 42ХНМ в реакторах разного типа // *Атомная энергия*. 2021. Т. 130. № 1. С. 24.
 42. Макаров Ф., Пономаренко А., Захаров Р., Дзюбинский И., Иванов С., Глебов А., Лебедев М. Создание труб-оболочек твэлов из композиционных материалов на основе карбида кремния // *Наноиндустрия*. 2017. № 3. С. 60.
 43. Борисов В.М., Трофимов В.Н., Сапожков А.Ю., Кузьменко В.А., Михайлов В.Б., Черковец В.Е., Якушкин А.А., Якушин В.Л., Джумаев П.С. О возможностях повышения коррозионной стойкости оболочек твэлов с использованием мощных лазерных и плазменных источников // *Ядерн. физ. инж.* 2015. Т. 6. № 11–12. С. 643.
 44. Борисов В.М., Кузьменко В.А., Михайлов В.Б., Сапожков А.Ю., Трофимов В.Н., Якушкин А.А. Влияние воздействия ультрафиолетового излучения эксимерных лазеров на поверхность оболочек из циркониевого сплава Э110 // *Физ. хим. обр. мат.* 2016. № 1. С. 13.
 45. Borisov V.M., Trofimov V.N., Kuzmenko V.A., Sapozhkov A.Y., Yakushkin A.A. About the Capability to Improve the Corrosion Resistance of E110 Zirconium Alloy // *Techn. Progr. Abstr. XVII Int. Sci. Conf. Schol. Young Schol. "Phys. Chem. Proc. Atom. Syst"*. 2019. P. 14.
 46. Kalandia M.R., Trofimov V.N., Yakushkin A.A., Sokolov A.V., Isakov A.O. Cleaning Substrates and Subsequent Deposition of Coatings with Coaxial Magnetron Discharge // *J. Phys.: Conf. Ser. 15th Int. Conf. Films Coat. ICFC*. 2021. 012015.
 47. Якушкин А.А., Борисов В.М., Трофимов В.Н. Свойства хромовых покрытий, нанесенных различными методами на циркониевый сплав Э110 // *Физ. хим. обр. мат.* 2021. № 2. С. 42.
 48. Якушкин А.А. О проблемах создания оболочек твэлов для толерантного топлива из циркониевых сплавов // *Физ. хим. обр. мат.* 2021. № 3. С. 69.
 49. Алексеев А.В., Горячев А.В., Дреганов О.И., Киреева Л.В., Киселёва И.В., Шулимов В.Н. Изучение поведения твэлов ВВЭР-1000 в условиях аварии с потерей теплоносителя (ЛОА). Реактор-

- ные эксперименты «МИР-ЛОСА/45» и «МИР-ЛОСА/69» // Сб. научн.-техн. конф. «Ядерное топливо для АЭС», АО «ТВЭЛ». М.: АО «Высокотехн. НИИ неорг. матер. им. А.А. Бочвара», 2016. С. 38.
50. Brachet J.C., Saux M.L., Flem M.L. et al. On-going Studies at CEA on Chromium Coated Zirconium Based Nuclear Fuel Claddings for Enhanced Accident Tolerant LWRs Fuel // Proc. TopFuel Conf. 2015.
 51. Duquesne L., Bischoff J., Chabretou V., Delafoy C. Characterization of Thermal Properties of SiC_f/SiC Composites for Enhanced Accident Tolerant Fuel // Water Reactor Fuel Perform. Meet. 2018.
 52. Bischoff J., Delafoy C., Chaari N., Vauglin C., Buchanan K., Barberis P., Schuster F., Brachet J.-C., Nimishakavi K. Cr-coated Cladding Development at Framatome // Top Fuel 2018. Light Water Reactor (LWR) Fuel Perform. Meet. 2018.
 53. Chen Q.S., Liu C.H., Zhang R.Q. et al. Microstructure and High-temperature Steam Oxidation Properties of Thick Cr Coatings Prepared by Magnetron Sputtering for Accident Tolerant Fuel Claddings: The Role of Bias in the Deposition Process // Corros. Sci. 2020. V. 165. P. 108378.
 54. Wang P., Qiao Y., Qi W. et al. Preparation and Properties Study of Cr on FeCrAl Cladding Materials // Front. Mater. 2021. V. 8. P. 47.
 55. Liu T., Xue J., Li R., Li L., Guo D., Zhang Q., Xu D. The Research on Accident Tolerant Fuel in CGN // Proc. Top Fuel 2018 Conf. 2018. P. 17.
 56. Sakamoto K., Hirai M., Ukai S., Kimura A., Yamaji A., Kusagaya K., Kondo T., Yamashita S. Overview of Japanese Development of Accident Tolerant FeCrAl-ODS Fuel Claddings for BWRs // WRFPM Conf. Jeju Island, 2017.
 57. Kim H.G., Yang J., Koo Y.H., Kim J., Shin H., Yoo J., Mok Y.K. Overview of Accident Tolerant Fuel Development for LWRs // Proc. Top Fuel 2018 Conf. 2018.
 58. Kim H.G., Kim I.H., Jung Y.I., Park D.J., Yang J.H., Koo Y.H. Development of Surface Modified Zr Cladding by Coating Technology for ATF // Proc. Top Fuel. 2016. P. 1157.
 59. Pantano M., Avincola V., Arnaud De Seze P., McKrell T., Kazimi M.S. High Temperature Steam Oxidation Performance of MAX Phase (Ti₂AlC) Coated ZIRLO // Proc. ICAPP, Charlotte, NC, USA. 2014. P. 6.
 60. Tang C., Steinbrueck M., Grosse M., Ulrich S., Stueber M., Seifert H.J. Improvement of the High-Temperature Oxidation Resistance of Zr Alloy Cladding by Surface Modification with Aluminum-Containing Ternary Carbide Coatings // ICAPP, Charlotte, NC, USA. 2018.
 61. Roberts D.A. Magnetron Sputtering and Corrosion of Ti–Al–C and Cr–Al–C Coatings for Zr-Alloy Nuclear Fuel Cladding. Master's Thesis, University of Tennessee, Knoxville, TN, USA, 2016.
 62. Brachet J.C., Idarraga-Trujillo I., Flem M.L. et al. Early Studies on Cr-coated Zircaloy-4 as Enhanced Accident Tolerant Nuclear Fuel Claddings for Light Water Reactors // J. Nucl. Mater. 2019. V. 517. P. 268.
 63. Nieuwenhove V.R., Andersson V., Balak J., Oberländer B. In-Pile testing of CrN, TiAlN, and AlCrN Coatings on Zircaloy Cladding in the Halden Reactor-2016-0011. ASTM Int., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 (USA), 2016.
 64. Nieuwenhove V.R., Andersson V., Balak J., Oberländer B. In-pile Testing of CrN, TiAlN, and AlCrN Coatings on Zircaloy Cladding in the Halden Reactor // 18th Int. Symp. Zirc. Nucl. Ind. ASTM Int. 2018. P. 965.
 65. Daub K., Van Nieuwenhove R., Nordin H. Investigation of the Impact of Coatings on Corrosion and Hydrogen Uptake of Zircaloy-4 // J. Nucl. Mater. 2015. V. 467. P. 260.
 66. Daub K., Persaud S.Y., Rebak R.B., Nieuwenhove R.V., Ramamurthy S., Nordin H. Investigating Potential Accident Tolerant Fuel Cladding Materials and Coatings // Proc. 18th Int. Conf. Env. Degr. Mater. Nucl. Pow. Syst. Wat. React. Spring. Int. Publ., 2019. P. 1431.
 67. Khatkhatay F., Jiao L., Jian J., Zhang W., Jiao Z., Gan J., Zhang H., Zhang X., Wang H. Superior Corrosion Resistance Properties of TiN-based Coatings on Zircaloy Tubes in Supercritical Water // J. Nucl. Mater. 2014. V. 451. № 1–3. P. 346.
 68. Kim H.G., Kim I.H., Park J.Y., Koo Y.H. Application of Coating Technology on Zirconium-based Alloy to Decrease High-Temperature Oxidation // 17th Int. Symp. Zirc. Nucl. Ind., Andhra Pradesh, India. 2013.
 69. Yeom H., Maier B., Mariani R., Bai D., Xu P., Sridharan K., Hwasung Y. Development of Zirconium–Silicide Coatings for Accident Tolerant Zirconium-alloy Fuel Cladding // Proc. ICAPP. 2016. P. 2126.
 70. Dumerval M. Behavior of Chromium Coated M5TM Claddings under LOCA Conditions // Water Reactor Fuel Performance Meeting. 2017.
 71. Park J.H., Kim H.G., Park J., Jung Y.I., Park D.J., Koo Y.H. High Temperature Steam-Oxidation Behavior of Arc Ion Plated Cr Coatings for Accident Tolerant Fuel Claddings // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 280. P. 256.
 72. Park D.J., Kim H.G., Jung Y.I., Park J.H., Yang J.H., Koo Y.H. Behavior of an Improved Zr Fuel Cladding with Oxidation Resistant Coating under Loss-of-Coolant Accident Conditions // J. Nucl. Mater. 2016. V. 482. P. 75.
 73. Ромбаева М.Р., Сиделёв Д.В. Хромовые покрытия для повышения стойкости сплава Zr–1% Nb к высокотемпературному окислению // Физ.-техн. пробл. наук., промышл. медиц. (ФТПНПМ-2019): сб. науч. тр. Междун. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 2019. С. 182.
 74. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Rombaeva M., Syrtanov M.S., Bleykher G.A. Chromium Coatings Deposited by Cooled and Hot target Magnetron Sputtering for Accident Tolerant Nuclear Fuel Claddings // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 389. P. 125618.
 75. Wang W., Zhang G., Wang C., Wang T., Li T. Construction of Chromium Coatings with (200) Preferred Orientation and Exploration the High-Temperature

- Steam Oxidation Properties // *J. Nucl. Mater.* 2022. V. 563. P. 153660.
76. Son H.H., Kim N., Kim S.J. Nano/Microscale Roughness Control of Accident-Tolerant Cr-and CrAl-Coated Surfaces to Enhance Critical Heat Flux // *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 167. P. 114786.
 77. Kim H.G., Kim I.H., Jung Y.I., Park D.J., Park J.Y., Koo Y.H. High-Temperature Oxidation Behavior of Cr-Coated Zirconium Alloy // *Proc. LWR Fuel Perform. Meet. / TopFuel*. Charlotte, USA. 2013. P. 842.
 78. Kim H.G., Kim I.H., Jung Y.I., Park D.J., Park J.Y., Koo Y.H. Adhesion Property and High-Temperature Oxidation Behavior of Cr-coated Zircaloy-4 Cladding Tube Prepared by 3D Laser Coating // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 465. P. 531.
 79. Wang X., Liao Y., Xu C. *et al.* Steam Oxidation Behavior of ZrO₂/Cr-coated Pure Zirconium Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation Followed by Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 883. P. 160798.
 80. Terrani K.A., Parish C.M., Shin D., Pint B.A. Protection of Zirconium by Alumina-and Chromia-forming Iron Alloys under High-temperature Steam Exposure // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 438. № 1–3. P. 64.
 81. Park D.J., Jung Y.I., Park J.H., Lee Y.H., Choi B.K., Kim H.G. Microstructural Characterization of Accident Tolerant Fuel Cladding with Cr–Al Alloy Coating Layer after Oxidation at 1200°C in a Steam Environment // *Nucl. Eng. Technol.* 2020. V. 52. № 10. P. 2299.
 82. Sidelev D.V., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Krivobokov V.P. Nickel–Chromium (Ni–Cr) Coatings Deposited by Magnetron Sputtering for Accident Tolerant Nuclear Fuel Claddings // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 369. P. 69.
 83. Tao Z., Wang P., Wang C., Ma Z., Zhang Y., Xue F., Bai G., Yuan Y., Lan R. Design and Characterisation of AlCrFeCuNb Alloys for Accident-tolerant Fuel Cladding // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 859. P. 157805.
 84. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Pushilina N.S., Yang J., Tang C., Steinbrueck M. Influence of Coating Parameters on Oxidation Behavior of Cr-coated Zirconium Alloy for Accident Tolerant Fuel Claddings // *Corros. Sci.* 2022. V. 203. P. 110359.
 85. Lee Y., Lee J.I., No H.C. Mechanical Analysis of Surface-coated Zircaloy Cladding // *Nucl. Eng. Technol.* 2017. V. 49. № 5. P. 1031.
 86. Ashcheulov P., Škoda R., Škarohlid J. *et al.* Thin Polycrystalline Diamond Films Protecting Zirconium Alloys Surfaces: From Technology to Layer Analysis and Application in Nuclear Facilities // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 359. P. 621.
 87. Michau A., Maury F., Schuster F., Lomello F., Brachet J.C., Rouesne E., Saux M.L., Boichot R., Pons M. High-temperature Oxidation Resistance of Chromium-based Coatings Deposited by DLI-MOCVD for Enhanced Protection of the Inner Surface of Long Tubes // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 349. P. 1048.
 88. Michau A., Gazal Y., Addou F., Maury F., Duguet T., Boichot R., Pons M., Monsifrot E., Maskrot H., Schuster F. Scale up of a DLI-MOCVD Process for the Internal Treatment of a Batch of 16 Nuclear Fuel Cladding Segments with a CrC Protective Coating // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 375. P. 894.
 89. Mandal D., Dabhade P.A., Chougule B.K. Thin Film Coating of Silicon Carbide on Zircaloy-4 Tube by FCVD Process and a Study on its Kinetics // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 552. P. 152996.
 90. Luscher W.G., Gilbert E.R., Pitman S.G., Love E.F. Surface Modification of Zircaloy-4 Substrates with Nickel Zirconium Intermetallics // *J. Nucl. Mat.* 2013. V. 433. № 1–3. C. 514.
 91. Sidelev D.V., Poltronieri C., Bestetti M., Krinitcyn M.G., Grudin V.A., Kashkarov E.B. A Comparative Study on High-Temperature Air Oxidation of Cr-Coated E110 Zirconium Alloy Deposited by Magnetron Sputtering and Electroplating // *Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 433. P. 128134.
 92. Huang M., Li Y., Ran G., Yang Z., Wang P. Cr-Coated Zr-4 Alloy Prepared by Electroplating and its *in situ* He⁺ Irradiation Behavior // *J. Nucl. Mater.* 2020. V. 538. P. 152240.
 93. Attarzadeh N., Ramana C.V. Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Zirconium (Zr) and Zr-Alloys: Part II: Properties and Applications // *Coat.* 2021. V. 11. № 6. P. 620.
 94. Quillin K., Yeom H., Dabney T., McFarland M., Sridharan K. Experimental Evaluation of Direct Current Magnetron Sputtered and high-Power Impulse Magnetron Sputtered Cr Coatings on SiC for Light Water Reactor Applications // *Thin Solid Films.* 2020. V. 716. P. 138431.
 95. Wang Z., Li W., Wang Z., Li M., Wang A., Ke P. Comparative Study on Protective Cr Coatings on Nuclear Fuel Cladding Zirco Substrates by AIP and HiPIMS Techniques // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 14. P. 22736.
 96. Wei T., Zhang R., Yang H., Liu H., Qiu S., Wang Y., Du P., He K., Hu X., Dong C. Microstructure, Corrosion Resistance, and Oxidation Behavior of Cr-coatings on Zircaloy-4 Prepared by Vacuum Arc Plasma Deposition // *Corros. Sci.* 2019. V. 158. P. 108077.
 97. Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N., Bryk V.V., Vasilenko R.L., Ovcharenko V.D., Reshetnyak E.N., Tolmachova G.N., V'yugov P.N. Vacuum-arc Chromium-Based Coatings for Protection of Zirconium Alloys from the High-temperature Oxidation in Air // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 465. P. 400.
 98. Kim I., Khatkhatay F., Jiao L., Swadener G., Cole J.I., Gan J., Wang H. TiN-based Coatings on Fuel Cladding Tubes for Advanced Nuclear Reactors // *J. Nucl. Mater.* 2012. V. 429. № 1–3. P. 143.
 99. Mouche P.A., Koyanagi T., Patel D., Katoh Y. Adhesion, Structure, and Mechanical Properties of Cr HiPIMS and Cathodic Arc Deposited Coatings on SiC // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 410. P. 126939.
 100. Ševeček M., Gurgun A., Seshadri A., Che Y., Wagih M., Phillips B., Champagne V., Shirvan K. Development of Cr Cold Spray-coated Fuel Cladding with Enhanced Accident Tolerance // *Nucl. Eng. Technol.* 2018. V. 50. № 2. P. 229.
 101. Padmavathi G., Sarada B.N., Shanmuganathan S.P., Padmini B.V., Mohan N. Effects of High Velocity Oxy Fuel Thermal Spray Coating on Mechanical and Tri-

- biological Properties of Materials – A Review // Mater. Today: Proc. 2020. V. 27. P. 2152.
102. Wang Y., Zhou W., Wen Q. et al. Behavior of Plasma Sprayed Cr Coatings and FeCrAl Coatings on Zr Fuel Cladding under Loss-of-Coolant Accident Conditions // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. P. 141.
 103. Орлов В.К., Акимов И.И., Никоноров К.Ю., Климов А.А., Корниенко М.Ю., Рожко В.В., Веселков Д.М. Исследование возможности применения химико-термической обработки (ХТО) в контролируемых слабо-окислительных средах при производстве труб-оболочек из промышленных сплавов циркония // ВАНТ. 2015. Т. 2. № 81. С. 15.
 104. Yeom H., Maier B.R., Johnson G. et al. Cold Spray Coatings for Accident Tolerant Zr-Alloy Cladding in Light Water Reactors // Conf.: Trans. American Nuclear Society. V. 118. Philadelphia, Pennsylvania. June 17–21. 2018.
 105. Maier B., Yeom H., Johnson G., Dabney T., Walters J., Romero J., Shah H., Xu P., Sridharan K. Development of Cold Spray Coatings for Accident-tolerant Fuel Cladding in Light Water Reactors // JOM. 2018. V. 70. P. 198.
 106. Браше Ж.К. Композитная оболочка тепловыделяющего элемента ядерного реактора, способ ее получения и применения для предотвращения окисления/гидрирования. Патент RU 2 641 668 C1. 19.01.2018.
 107. Kim H.G., Kim I.H., Jung Y.I., Park D.J., Park J.H., Choi B.K., Lee Y.H. Out-of-pile Performance of Surface-modified Zr Cladding for Accident Tolerant Fuel in LWRs // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. P. 93.
 108. George N.M., Terrani K., Powers J., Worrall A., Maldonado I. Neutronic Analysis of Candidate Accident-tolerant Cladding Concepts in Pressurized Water Reactors // Ann. Nucl. Energy. 2015. V. 75. P. 703.
 109. Jönsson B., Berglund R., Magnusson J., Henning P., Hättetrand M. High Temperature Properties of a New Powder Metallurgical FeCrAl Alloy // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publ. Ltd. 2004. V. 461. P. 455.
 110. Handbook on the Material Properties of FeCrAl Alloys for Nuclear Power Production Applications / Ed. Field K.G. ORNL/SPR-2018/905, M2NT-18OR0202091, August 2018.
 111. Handbook on the Material Properties of FeCrAl Alloys for Nuclear Power Production Applications. Rev. 1.1, ORNL/SPR-2018/905. In: Nuclear Technology Research and Development, ORNL (August 2018) / Eds. Field K.G., Snead M.A., Yamamoto Y., Terrani K.A. M2NT-18OR0202091.
 112. Chen J., Hoffelner W. Irradiation Creep of Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Steels for Advanced Nuclear Applications // J. Nucl. Mater. 2009. V. 392. № 2. P. 360.
 113. Chen J., Jung P., Hoffelner W. Irradiation Creep of Candidate Materials for Advanced Nuclear Plants // J. Nucl. Mater. 2013. V. 441. № 1–3. P. 688.
 114. Кирпищиков И.А. Освоение производства длинномерных труб размером 13х1.2 мм длиной 20–22 м из хромоникелевого сплава 42хнм-ви для теплообменного оборудования АЭС // Инновац. техн. металл. машиностр. Матер. конф. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. С. 470.
 115. Cheng B., Kim Y.J., Chou P. Improving Accident Tolerance of Nuclear Fuel with Coated Mo-Alloy Cladding // Nucl. Eng. Technol. 2016. V. 48. № 1. P. 16.
 116. Katoh Y., Snead L.L., Parish C.M., Hinoki T. Observation and Possible Mechanism of Irradiation Induced Creep in Ceramics // J. Nucl. Mater. 2013. V. 434. № 1–3. P. 141.
 117. Parish C.M., Terrani K.A., Kim Y.J., Koyanagi T., Katoh Y. Microstructure and Hydrothermal Corrosion Behavior of NITE-SiC with Various Sintering Additives in LWR Coolant Environments // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 4. P. 1261.
 118. Cho T.Y., Kim Y.W. Effect of Grain Growth on the Thermal Conductivity of Liquid-phase Sintered Silicon Carbide Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 11. P. 3475.
 119. Zhang N.L., Yang J.F., Deng Y.C., Wang B., Yin P. Preparation and Properties of Reaction Bonded Silicon Carbide (RB-SiC) Ceramics with High SiC Percentage by Two-step Sintering using Compound Carbon Sources // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 12. P. 15715.
 120. Šajgalik P., Sedláček J., Lenčes Z., Dusza J., Lin H.T. Additive-free Hot-pressed Silicon Carbide Ceramics—A Material with Exceptional Mechanical Properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 6. P. 1333.
 121. Ruggles W.M., Boucher N., Przybyla C. Fatigue of Three Advanced SiC/SiC Ceramic Matrix Composites at 1200 C in Air and in Steam // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 1. P. 3.
 122. Lee Y., Kazimi M.S. A Structural Model for Multi-Layered Ceramic Cylinders and its Application to Silicon Carbide Cladding of Light Water Reactor Fuel // J. Nucl. Mater. 2015. V. 458. P. 87.
 123. Li B.S. Pellet Cladding Mechanical Interactions of Ceramic Claddings Fuels under Light Water Reactor Conditions. Univers. South Carolina, 2013.
 124. Stempien J.D., Carpenter D.M., Kohse G., Kazimi M.S. Characteristics of Composite Silicon Carbide Fuel Cladding after Irradiation under Simulated PWR Conditions // Nucl. Technol. 2013. V. 183. № 1. P. 13.
 125. Cox B. Some Thoughts on the Mechanisms of in-Reactor Corrosion of Zirconium Alloys // J. Nucl. Mater. 2005. V. 336. № 2–3. P. 331.
 126. Kolarik V., Wagner M., Michelfelder B. Corrosion of Alloys 625 and Pure Chromium in Cl-Containing Fluids during Supercritical Water Oxidation (SCWO) // Proc. Corros. 1999. V. 99.
 127. Idarraga-Trujillo I., Flem M.L., Brachet J.C. et al. Assessment at CEA of Coated Nuclear Fuel Cladding for LWRs with Increased Margins in LOCA and Beyond LOCA Conditions // Conf. Pap. LWR Fuel Perform. Meet., Top Fuel. 2013. V. 2. P. 860.
 128. Bischoff J., Vauglin C., Delafay C., Barberis P., Perche D., Guerin B., Vassault J.P., Brachet J.C. Development of Cr-coated Zirconium Alloy Cladding for Enhanced Accident Tolerance // Top Fuel 2016 Proc. 2016.

129. Brachet J.C., Saux M.L., Lezard-Chaillieux V., Dumerval M., Houmaire Q., Lomello F. Behavior under LOCA Conditions of Enhanced Accident Tolerant Chromium Coated Zircaloy-4 Claddings // Proc. TopFuel 2016 Conf. Boise, ID, USA. 2016.
130. Bischoff J., Delafoy C., Vauglin C., Barberis P., Roubeyrie C., Perche D., Duthoo D., Schuster F., Brachet J.C., Schweitzer E.W., Nimishakavi K. AREVA NP's Enhanced Accident-Tolerant Fuel Developments: Focus on Cr-Coated M5 Cladding // Nucl. Eng. Technol. 2018. V. 50. № 2. P. 223.
131. Savchenko A.M., Karpyuk L.A., Novikov V.V., Orlov V.K. New ATF Concepts and Materials: Evaluation and Investigations. № IAEA-TECDOC-1921 (Suppl. files). 2020.
132. Tang C., Grosse M., Steinbrueck M., Shirvan K. Oxidation and Quench Behavior of Cold Spraying Cr-coated Zircaloy Fuel Cladding under Severe Accident Scenarios // Proc. Int. Nuclear Fuel Cycle Conf. (Top Fuel 2019). 2019. P. 22.
133. Krejčí J., Ševeček M., Kabátová J. et al. Experimental Behavior of Chromium-based Coatings // Proc. Top-Fuel. 2018. P. A0233.
134. Steinbrück M., Stegmaier U., Große M., Czerniak L., Lahoda E., Daum R., Yueh K. High-temperature Oxidation and Quenching of Chromium-coated Zirconium Alloy ATF Cladding Tubes with and without Pre-damage // J. Nucl. Mater. 2022. V. 559. P. 153470.
135. Kennas M., Kim H., Gigax J.G., Wang T., Maier B.R., Yeom H., Johnson G.O., Dabney T., Sridharan K., Peddicord K.L., Shao L. Radiation Response of FeCrAl-coated Zircaloy-4 // J. Nucl. Mater. 2020. V. 536. P. 152175.
136. Dabney T., Johnson G., Yeom H., Maier B., Walters J., Sridharan K. Experimental Evaluation of Cold Spray FeCrAl Alloys Coated Zirconium-Alloy for Potential Accident Tolerant Fuel Cladding // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 21. P. 100715.
137. Yeom H., Maier B., Mariani R., Bai D., Fronek S., Xu P., Sridharan K. Magnetron Sputter Deposition of Zirconium-Silicide Coating for Mitigating High Temperature Oxidation of Zirconium-Alloy // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 316. P. 30.
138. Alat E., Motta A.T., Comstock R.J., Partezana J.M., Wolfe D.E. Multilayer (TiN, TiAlN) Ceramic Coatings for Nuclear Fuel Cladding // J. Nucl. Mater. 2016. V. 478. P. 236.
139. Tunes M.A., Silva F.C., Camara O., Schön C.G., Sagás J.C., Fontana L.C., Donnelly S.E., Greaves G., Edmondson P.D. Energetic Particle Irradiation Study of TiN Coatings: are These Films Appropriate for Accident Tolerant Fuels? // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 239.
140. Rebak R.B., Andresen P.L., Kim Y.J., Dolley E.J. Characterization of Advanced Steels as Accident Tolerant Fuel Cladding for Light Water Reactors. № IAEA-TECDOC-1797. 2016.
141. Rebak R.B. Versatile Oxide Films Protect FeCrAl Alloys under Normal Operation and Accident Conditions in Light Water Power Reactors // JOM. 2018. V. 70. № 2. P. 176.
142. Josefsson H., Liu F., Svensson J.E., Halvarsson M., Johansson L.G. Oxidation of FeCrAl Alloys at 500–900°C in Dry O₂ // Mater. Corros. 2005. V. 56. № 11. P. 801.
143. Badini C., Laurella F. Oxidation of FeCrAl Alloy: Influence of Temperature and Atmosphere on Scale Growth Rate and Mechanism // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 135. № 2–3. P. 291.
144. Götling H., Liu F., Svensson J.E., Halvarsson M., Johansson L.G. The Effect of Water Vapor on the Initial Stages of Oxidation of the FeCrAl Alloy Kanthal AF at 900°C // Oxid. Met. 2007. V. 67. № 5. P. 251.
145. Terrani K.A., Pint B.A., Snead L.L., Yamamoto Y. High-temperature Steam Oxidation of Accident Tolerant Fuel Cladding Candidate Materials. № IAEA-TECDOC-1797. 2016.
146. Raiman S.S., Field K.G., Rebak R.B., Yamamoto Y., Terrani K.A. Hydrothermal Corrosion of 2nd Generation FeCrAl Alloys for Accident Tolerant Fuel Cladding // J. Nucl. Mater. 2020. V. 536. P. 152221.
147. Qian Y., Sun R., Zhang W., Yao M., Zhang J., Zhou B., Qiu Y., Yang J., Cheng G., Dong J. Effect of Nb on Microstructure and Corrosion Resistance of Fe-22Cr5Al3Mo Alloy // Acta Metall. Sin. 2019. V. 56. № 3. P. 321.
148. Terrani K.A., Pint B.A., Kim Y.J., Unocic K.A., Yang Y., Silva C.M., Meyer H.M., Rebak R.B. Uniform Corrosion of FeCrAl Alloys in LWR Coolant Environments // J. Nucl. Mater. 2016. V. 479. P. 36.
149. Terrani K.A., Zinkle S.J., Snead L.L. Advanced Oxidation-Resistant Iron-Based Alloys for LWR Fuel Cladding // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. № 1–3. P. 420.
150. Park D.J., Kim H.G., Park J.Y., Jung Y.I., Park J.H., Koo Y.H. A Study of the Oxidation of FeCrAl Alloy in Pressurized Water and High-temperature Steam Environment // Corros. Sci. 2015. V. 94. P. 459.
151. Kim J.M., Ha T.H., Kim I.H., Kim H.G. Microstructure and Oxidation Behavior of CrAl Laser-coated Zircaloy-4 Alloy // Metals. 2017. V. 7. № 2. P. 59.
152. Wu W., Ran G., Li Y., Cong S., Ye C., Zhang R., Sun Y. Early Corrosion Behaviour of Irradiated FeCrAl Alloy in a Simulated Pressurized Water Reactor Environment // Corros. Sci. 2020. V. 174. P. 108824.
153. Hu X., Terrani K.A., Wirth B.D., Snead L.L. Hydrogen Permeation in FeCrAl Alloys for LWR Cladding Application // J. Nucl. Mater. 2015. V. 461. P. 282.
154. Levchuk D., Bolt H., Döbeli M., Eggenberger S., Widrig B., Ramm J. Al–Cr–O Thin Films as an Efficient Hydrogen Barrier // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 20. P. 5043.
155. Ватулин А.В., Кондратьев В.П., Речицкий В.Н., Солонин М.И. Исследование коррозионной и радиационной стойкости никель-хромового сплава «Бочвалой» // Металловед. термич. обр. мет. 2004. Т. 593. № 11. С. 19.
156. Гринчук П.П., Голованов В.Н., Солонин М.И., Кондратьев В.П., Речицкий В.Н. Радиационная и коррозионная стойкость сплава ХНМ-1 // ВАИТ. Сер. Материаловед. нов. мат. 2005. Т. 64. № 1. С. 273.

157. Solonin M.I., Alekseev A.B., Kazennov Y.I., Khramtsov V.F., Kondrat'ev V.P., Krasina T.A., Rechitsky V.N., Stepankov V.N., Votinov S.N. XHM-1 Alloy as a Promising Structural Material for Water-cooled Fusion Reactor Components // J. Nucl. Mater. 1996. V. 233. P. 586.
158. Гурович Б.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Кулешова Е.А., Федотова С.В. Фазовые превращения в облученном сплаве 42ХНМ после отжига при повышенных температурах, а также после быстрого отжига, имитирующего условия максимальной проектной аварии // Тез. докл. XI конф. по реакт. мат. 2019. С. 30.
159. Sennour M., Marchetti L., Martin F., Perrin S., Molins R., Pijolat M. A Detailed TEM and SEM Study of Ni-base Alloys Oxide Scales Formed in Primary Conditions of Pressurized Water Reactor // J. Nucl. Mat. 2010. V. 402. № 2–3. P. 147.
160. Kim D., Lee H.G., Park J.Y., Park J.Y., Kim W.J. Effect of Dissolved Hydrogen on the Corrosion Behavior of Chemically Vapor Deposited SiC in a Simulated Pressurized Water Reactor Environment // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 304.
161. Terrani K.A., Yang Y., Kim Y.J., Rebak R., Meyer H.M., Gerczak T.J. Hydrothermal Corrosion of SiC in LWR Coolant Environments in the Absence of Irradiation // J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 488.
162. Doyle P.J., Zinkle S., Raiman S.S. Hydrothermal Corrosion Behavior of CVD SiC in High Temperature Water // J. Nucl. Mater. 2020. V. 539. P. 152241.
163. Kondo S., Lee M., Hinoki T., Hyodo Y., Kano F. Effect of Irradiation Damage on Hydrothermal Corrosion of SiC // J. Nucl. Mater. 2015. V. 464. P. 36.
164. Lobach K.V., Sayenko S.Y., Shkuropatenko V.A., Voyevodin V.M., Zykova H.V., Zuyok V.A., Bykov A.O., Tovazhnyans'kyi L.L., Chunyaev O.M. Corrosion Resistance of Ceramics Based on SiC under Hydrothermal Conditions // Mater. Sci. 2020. V. 55. № 5. P. 672.
165. Raiman S.S., Ang C., Doyle P., Terrani K.A. Hydrothermal Corrosion of SiC Materials for Accident Tolerant Fuel Cladding with and without Mitigation Coatings // Proc. 18th Int. Conf. Env. Degr. Mat. Nucl. Pow. Syst. – Wat. React. Springer, Cham, 2019. P. 1475.
166. Doyle P.J., Ang C., Snead L., Katoh Y., Terrani K., Raiman S.S. Hydrothermal Corrosion of First-Generation Dual-Purpose Coatings on Silicon Carbide for Accident-tolerant Fuel Cladding // J. Nucl. Mater. 2021. V. 544. P. 152695.
167. Gupta S.K., Akhtar J. Thermal Oxidation of Silicon Carbide (SiC)—Experimentally Observed Facts. In: Silicon Carbide—Materials. Proc. Appl. Electron. Dev. / Ed. Mukherjee M. InTech, 2011. P. 207.
168. Opila E.J., Serra J.L. Oxidation of Carbon Fiber—reinforced Silicon Carbide Matrix Composites at Reduced Oxygen Partial Pressures // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 7. P. 2185.
169. Narushima T., Goto T., Hirai T., Iguchi Y. High-temperature Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride // Mater. Trans., JIM. 1997. V. 38. № 10. P. 821.
170. Avincola V.A., Grosse M., Stegmaier U., Steinbrueck M., Seifert H.J. Oxidation at High Temperatures in Steam Atmosphere and Quench of Silicon Carbide Composites for Nuclear Application // Nucl. Eng. Des. 2015. V. 295. P. 468.
171. Braun J., Guéneau C., Alpettaz T., Sauder C., Brackx E., Domenger R., Gossé S., Balbaud-Célrier F. Chemical Compatibility between UO₂ Fuel and SiC Cladding for LWRs. Application to ATF (Accident-tolerant Fuels) // J. Nucl. Mater. 2017. V. 487. P. 380.

УДК 532.529

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ГЕНЕРАЦИИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ В ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКАХ С КРУПНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2024 г. А. Ю. Вараксин^{1, *}, А. А. Мочалов¹, Н. В. Кукшинов²¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Россия

*E-mail: varaksin_a@mail.ru

Поступило в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принято к публикации 23.04.2024 г.

Продemonстрирована принципиальная возможность изучения процесса дополнительной генерации турбулентности в потоках с крупными частицами в рамках модели, основанной на системе осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье–Стокса (RANS). Выполнены расчеты дополнительной генерации турбулентности в восходящем воздушном потоке с крупными частицами. Проведено сравнение результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными с учетом реальных (истинных) значений массовой концентрации частиц.

DOI: 10.31857/S0040364424050155

ВВЕДЕНИЕ

Двухфазные течения широко распространены в природе и находят свое применение в различных технических устройствах [1–4]. Изучение особенностей движения частиц в турбулентных потоках газа и их обратного влияния на характеристики турбулентности несущей фазы является сложной задачей теории двухфазных течений [5–12]. Присутствие частиц может способствовать как ламинаризации, так и турбулизации потока. Известно, что введение в двухфазный поток крупных частиц ведет к дополнительной генерации энергии турбулентности в турбулентных следах за частицами.

Все исследования, касающиеся образования турбулентных вихрей за плохообтекаемыми телами (частицами), можно условно разбить на несколько групп:

1) классические исследования следов за обтекаемыми телами (прежде всего, сферической формы) [13, 14];

2) изучение влияния турбулентности набегающего потока на развитие турбулентного следа, образующегося за одиночной сферой (частицей) [15–17];

3) исследования турбулентности, индуцируемой частицами, в неподвижном газе (жидкости) [18];

4) изучение влияния частиц на ламинарно-турбулентный переход для течения суспензий с крупными частицами в трубе [19–21];

5) исследования влияния присутствия крупных частиц на характеристики турбулентности двухфазного потока [22–24].

В пионерской экспериментальной работе [22] показано, что наличие в турбулентном потоке крупных пластиковых частиц (диаметр 3000 мкм) приводит к существенному росту интенсивности пульсаций воздуха по всему поперечному сечению трубы вследствие образования турбулентных следов. Имеется ряд аналитических исследований (например, [23]), в которых авторы пытались определить член, отвечающий за дополнительную генерацию турбулентности в уравнении баланса энергии турбулентности. В недавно опубликованном экспериментальном исследовании [24] при помощи PIV-метода измерено мгновенное поле скорости за крупной частицей в нисходящем турбулентном потоке воздуха в канале.

Несмотря на бурное развитие численных методов изучения однофазных и многофазных турбулентных потоков, имеется незначительное количество работ, в которых бы изучался процесс дополнительной генерации турбулентности крупными частицами. Среди таких исследований, посвященных прямому численному мо-

делированию ламинаризирующего и турбулизирующего влияния частиц на несущую фазу, можно выделить работы [25, 26].

Цель настоящей работы — численное исследование процесса дополнительной генерации турбулентности в двухфазном потоке с крупными частицами.

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Здесь описана предпринятая авторами попытка изучения процесса дополнительной генерации турбулентности в потоках с крупными частицами в рамках модели, основанной на системе осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье—Стокса (RANS), а также некоторые результаты.

Характерной особенностью турбулентных течений является наличие беспорядочных флуктуаций всех параметров потока. В силу переменности параметров не только в пространстве, но и во времени, при изучении турбулентных потоков используются различные методы осреднения и сглаживания, позволяющие перейти от вероятностных полей характеристик к их регулярным средним значениям.

Для расчета параметров несущего газа использовалась полная система осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье—Стокса RANS. Поскольку эти уравнения не замкнуты из-за наличия тензора рейнольдсовых напряжений, необходимо использовать дополнительные соотношения (модели турбулентности), связывающие указанные напряжения с характеристиками осредненного течения. Все расчеты были реализованы в программном модуле Ansys Fluent. В настоящей работе для замыкания системы уравнений применялась модель турбулентности SST $k-\omega$ -модель Ментера [27].

Необходимо отметить, что дополнительные (источниковые) слагаемые в уравнениях переноса двухпараметрической модели Ментера, учитывающие генерацию турбулентности крупными частицами, отсутствуют. Собственно, дополнительная генерация энергии турбулентности происходит не за счет дополнительного источников члена в уравнении, а за счет того, что обтекание крупных частиц рассчитывается напрямую, как и объектов с твердыми стенками.

Для численного решения задачи построена расчетная сетка, содержащая 1.11×10^6 ячеек. Исследование сеточной сходимости выполнено в части достаточности сгущения сетки вблизи частиц. Значение универсальной координаты стенки y^+ при обтекании частиц не превышало 3. Это говорит о том, что первая ячейка находится в вязком подслое. Пристеночные функции не использовались.

Течение с крупными частицами характеризуется тем, что время релаксации частиц τ_p значительно превышает характерное время крупномасштабных турбулентных вихрей T_L (лагранжев интегральный масштаб турбулентности), т.е. $Stk_L = \tau_p / T_L \rightarrow \infty$. Такие частицы не будут реагировать на турбулентные пульсации скорости несущей фазы, а распределения их осредненных скоростей представляются практически однородными по сечению канала (трубы), что существенно упрощает вычисления.

Моделирование крупных частиц реализовывалось при помощи модуля Dynamic Mesh в Ansys Fluent. Сглаживание осуществлялось методом Spring/Laplace/Boundary Layer, перестроение сетки — методом локальной ячейки с минимальным масштабом 0.0005 м и максимальным масштабом 0.1 м. Spring/Laplace/Boundary Layer — это функция сглаживания при перестроении расчетной сетки. Динамическая сетка отслеживает движение частиц и перестраивается. Функции сглаживания используются, чтобы качество сетки оставалось близким к начальному. В применяемом методе ребра ячеек представляются как «пружины» и задается коэффициент, который фактически является коэффициентом пропорциональности в законе Гука, тем самым можно регулировать сгущение сетки при перестроении.

Движение частиц задавалось одной степенью свободы при помощи функции Six DOF. Для возможности движения частиц при численном моделировании необходимо задать начальное положение их центра масс и его скорость. Модуль Six DOF (degree of freedom) позволяет вычислять силы и моменты, действующие на объект, которые приводят к изменению его положения в пространстве с заданным шагом по времени. В работе предполагается, что у частиц одна степень свободы — они могут двигаться только вдоль оси u без вращения. Соответственно, дополнительно к граничным и начальным условиям для частиц задается масса для учета гравитации.

Необходимо отметить, что уравнения движения частиц не интегрировались, а сами частицы двигались с одинаковыми скоростями (см. таблицу). Таким образом, в данной работе был реализован упрощенный вариант подхода, называемого в англоязычной литературе «two-way coupling» (TWC), т.е. учитывающий обратное влияние частиц на характеристики газа. Назовем его квазиподходом или, используя англоязычную аббревиатуру, «quasi-two-way coupling» (TWC(Q)).

В такой постановке, когда производится расчет обтекания газом каждой одиночной частицы и разрешается межфазная граница (в англо-

Основные характеристики исследуемого потока

Скорость воздуха v_c , м/с	Скорость частиц v_p , м/с	Диаметр частиц d_p , м	Диаметр трубы D_t , м	Длина трубы L , м	Число Рейнольдса Re_p
14.2	5.7	0.003	0.0305	0.1	1120

язычной литературе такие расчеты называются «particle-resolved» (PR)), используемый в данной работе подход может быть классифицирован как PR-TWC(Q)-RANS [7].

Сделаем одно очень важное замечание. В экспериментальной работе [22] приводятся лишь значения средних по сечению массовых расходных концентраций частиц $\langle M_G \rangle$. В то же время для «размещения» частиц в расчетной области необходимо знать истинное значение массовой концентрации M . С учетом допущений, что частицы равномерно распределены по объему, т.е. $M(r) = \text{const}$ и $M_G(r) = \text{const}$, между двумя этими характеристиками имеется простая связь, а именно, $M/M_G = v_c/v_p$ (v_c – скорость воздуха, v_p – скорость частиц).

Максимальное значение массовой расходной концентрации в работе [22] составляет $M_G = 3.4$, что с учетом вышесказанного и значений скоростей воздуха и частиц (см. таблицу) приводит к значению истинной концентрации $M = 9.2$. Данному значению истинной концентрации соответствует $N = 7.8 \times 10^5 \text{ м}^{-3}$ (приблизительно одна частица в 1 см^3) или наличие 57 частиц в используемой расчетной области. Здесь N – числовая (счетная) концентрация частиц.

Расчеты течения воздуха с крупными пластиковыми частицами в восходящем турбулентном потоке выполнялись для условий экспериментальной работы [22]. Схема движения частиц в восходящем турбулентном потоке в трубе приведена на рис. 1.

Сводные данные по характерным скоростям и размерам приведены в таблице. В результате проведенных вычислений получены поля различных характеристик несущего воздуха в присутствии частиц. Основное внимание при анализе уделялось полям энергии турбулентности несущей фазы.

На рис. 2 приведено типичное мгновенное поле энергии турбулентности воздуха, которое соответствует моменту окончания расчета ($\tau = 0.02 \text{ с}$). При проведении расчетов число Рейнольдса частицы, определяемое по разнице скоростей между фазами и диаметру частиц, составляло $Re_p = 1120$ (см. таблицу). Это значение свидетельствует в пользу того, что за крупными движущимися частицами должны образовываться развитые турбулентные следы, характеризующиеся наличием нестационарных трехмерных

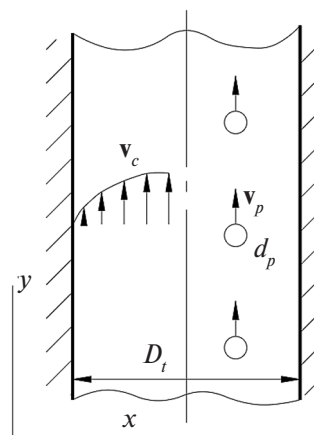


Рис. 1. Схема движения частиц в восходящем турбулентном потоке в трубе.

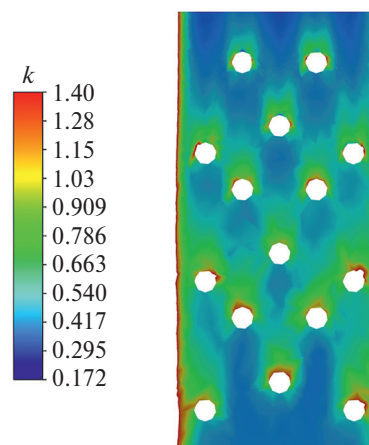


Рис. 2. Поле кинетической энергии турбулентности k ($\text{м}^2/\text{с}^2$).

вихревых структур. В таких структурах происходит рост энергии турбулентности, что и является предметом настоящего исследования. Действительно, как видно из рис. 2, сверху над поверхностью частиц имеет место область повышенной энергии турбулентности воздуха.

Для более детального анализа процесса дополнительной генерации энергии турбулентности воздуха в выборочном сечении трубы (и в целях экономии расчетного времени) был предложен оригинальный методический прием, заключающийся в расположении частиц на одной линии таким образом, чтобы их турбулентные следы не интерферировали между со-

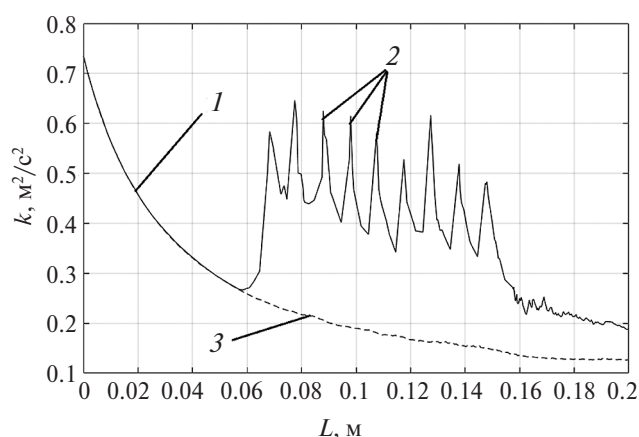


Рис. 3. Распределение энергии турбулентности k по длине канала: 1 – начальный участок с повышенной k , 2 – рост k за отдельными частицами, 3 – «квазистационарное» однофазное течение.

бой (рис. 1). При этом расстояние между отдельными частицами выбиралось с учетом реализации необходимых значений массовых концентраций.

Использование данного приема позволило получить наглядные распределения энергии турбулентности по длине канала и выделить качественно отличные области (рис. 3): начальный участок, характеризующийся повышенными значениями энергии турбулентности «чистого» воздуха (однофазное течение); области роста энергии турбулентности газовой фазы за отдельными частицами; область «квазистационарного» однофазного течения.

Необходимо отметить, что в данном случае рассматривается ансамбль, состоящий лишь из 9 частиц, в момент времени, когда они находятся ближе к «выходу» из расчетной области. В этом случае, как показали расчеты, их влияние на начальный участок отсутствует.

Обработка данных рис. 3 позволила сделать вывод, что для участка трубы без частиц среднее значение энергии турбулентности $k_0 = 0.18 \text{ м}^2/\text{с}^2$, а для участка с частицами $k = 0.41 \text{ м}^2/\text{с}^2$. Отсюда получаем, что $(k/k_0)_{\text{calc}} = 2.3$. В экспериментальной работе [22] для того же сечения трубы и сходных условий (размер и плотность частиц, скорость воздуха и частиц, массовая концентрация) было получено $(k/k_0)_{\text{exp}} = 2.78$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность изучения процесса дополнительной генерации турбулентности в потоках с крупными частицами в рамках подхода, который может быть классифицирован как PR-TWC(Q)-RANS.

Предложен оригинальный методический прием, позволивший для выборочного сечения трубы выявить качественно различные области: область роста энергии турбулентности за отдельными частицами, область квазистационарного однофазного течения и др.

Выполненное сравнение результатов расчета дополнительной генерации турбулентности с имеющимися экспериментальными данными с учетом реальных (истинных) значений массовой концентрации крупных частиц, показало их хорошее согласие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вараксин А.Ю. Воздушные и огненные концентрированные вихри: физическое моделирование (обзор) // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 430.
2. Вараксин А.Ю. Воздушные торнадоподобные вихри: математическое моделирование // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 291.
3. Вараксин А.Ю. Двухфазные потоки с твердыми частицами, каплями и пузырями: проблемы и результаты исследований (обзор) // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 646.
4. Вараксин А.Ю. Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков с твердыми частицами, каплями и пузырями // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 926.
5. Eaton J.K. Two-way Coupled Turbulence Simulations of Gas-particle Flows Using Point-Particle Tracking // Int. J. Multiphase Flow. 2009. V. 35. P. 792.
6. Kuerten J.G.M. Point-particle DNS and LES of Particle-laden Turbulent Flow – A State-of-the-Art Review // Flow Turbul. Combust. 2016. V. 97. P. 689.
7. Elghobashi S. Direct Numerical Simulation of Turbulent Flows Laden with Droplets of Bubbles // Annu. Rev. Fluid Mech. 2019. V. 51. P. 217.
8. Varaksin A.Yu., Ryzhkov S.V. Vortex Flows with Particles and Droplets (A Review) // Symmetry. 2022. V. 14. P. 2016.
9. Varaksin A.Y., Ryzhkov S.V. Mathematical Modeling of Gas-solid Two-phase Flows: Problems, Achievements and Perspectives (A Review) // Mathematics. 2023. V. 11. P. 3290.
10. Пахомов М.А., Терехов В.И. Влияние испарения капель на турбулентность газа и теплообмен при течении двухфазного потока за внезапным расширением трубы // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 352.
11. Pakhomov M.A., Terekhov V.I. The Effect of Droplets Thermophysical Properties on Turbulent Heat Transfer in a Swirling Separated Mist Flow // Int. J. Thermal Sci. 2020. V. 149. P. 106180.
12. Pakhomov M.A. RANS Simulation of Heat Transfer in a Mist Turbulent Flow over an Obstacle // Int. J. Thermal Sci. 2024. V. 199. P. 108913.
13. Tiwary S.S., Pal E., Bale S., Minocha N., Patwardhan A.W., Nandakumar K., Joshi J.B. Flow Past a Single Stationary Sphere. 1. Experimental and Nu-

- merical Techniques // Powder Technol. 2020. V. 365. P. 115.
14. *Tiwarly S.S., Pal E., Bale S., Minocha N., Patwardhan A.W., Nandakumar K., Joshi J.B.* Flow Past a Single Stationary Sphere. 2. Regime Mapping and Effect of External Disturbances // Powder Technol. 2020. V. 365. P. 215.
 15. *Bagchi P., Balachandar S.* Response of the Wake of an Isolated Particle to an Isotropic Turbulent Flow // J. Fluid Mech. 2004. V. 518. P. 95.
 16. *Wu J.-S., Faeth G.M.* Sphere Wakes at Moderate Reynolds Numbers in a Turbulent Environment // AIAA J. 1994. V. 32. P. 535.
 17. *Wu J.-S., Faeth G.M.* Effect of Ambient Turbulence Intensity on Sphere Wakes at Intermediate Reynolds Numbers // AIAA J. 1994. V. 33. P. 171.
 18. *Gai G.D., Hadjadj A., Kudriakov S., Thomine O.* Particles-induced Turbulence: A Critical Review of Physical Concepts, Numerical Modelings, and Experimental Investigations // Theor. Appl. Mech. Lett. 2020. V. 10. P. 241.
 19. *Leskovec M., Lundell F., Innings F.* Pipe Flow with Large Particles and Their Impact on the Transition to Turbulence // Phys. Rev. Fluids. 2020. V. 5. P. 112301.
 20. *Singh S., Potherat A., Pringle C.C.T., Bates I.R.J., Holdsworth M.* Simultaneous Eulerian-Lagrangian Velocity Measurements of Particulate Pipe Flow in Transitional Regime // Rev. Sci. Instrum. 2020. V. 91. P. 095110.
 21. *Hogendoorn W., Chandra B., Poelma C.* Suspension Dynamics in Transitional Pipe Flow // Phys. Rev. Fluids. 2021. V. 6. P. 064301.
 22. *Tsuji Y., Morikawa Y., Shiomi H.* LDV Measurements of an Air-solid Two-phase Flow in a Vertical Pipe // J. Fluid Mech. 1984. V. 139. P. 417.
 23. *Зайчик Л.И., Вараксин А.Ю.* Влияние следа за крупными частицами на интенсивность турбулентности несущего потока // ТВТ. 1999. Т. 37. № 4. С. 683.
 24. *Вараксин А.Ю., Мочалов А.А., Желебовский А.А.* Характеристики течения в следе за крупной движущейся частицей // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 701.
 25. *Yu Z.S., Xia Y., Guo Y., Lin J.Z.* Modulation of Turbulence Intensity by Heavy Finite-size Particles in Upward Channel Flow // J. Fluid Mech. 2021. V. 913. P. A3.
 26. *Yang B., Peng C., Wang G.C., Wang L.P.* A Direct Numerical Simulation Study of Flow Modulation and Turbulent Sedimentation in Particle-laden Downward Channel Flows // Phys. Fluids. 2021. V. 33. P. 093306.
 27. *Menter F.R.* Two-equation Eddy-viscosity Turbulence Models for Engineering Applications // AIAA J. 1994. V. 32. P. 1598.

УДК 532.529

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИПЕНИЯ НЕДОГРЕТОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ХЛАДОНА R113

© 2024 г. Н. В. Васильев*, Ю. А. Зейгарник, С. Н. Вавилов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: nikvikvas@mail.ru

Поступило в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принято к публикации 09.07.2024 г.

В работе представлены выявленные с помощью обобщения имеющихся и полученных новых экспериментальных данных особенности пузырькового кипения недогретого диэлектрического хладона R113 по сравнению с водой. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в диапазонах недогревов до температуры насыщения $\Delta t_{\text{нел}} = 28\text{--}45^\circ\text{C}$ и массовой скорости $\rho w = 0\text{--}1500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$. Основным методом визуализации и регистрации характеристик течения являлась высокоскоростная съемка с частотой кадров до 50 кГц. Обнаружено отсутствие наблюдавшихся при кипении недогретой воды механизмов деактивации центров парообразования и отвода тепла от поверхности пузыря на стадии его роста нестационарной теплопроводностью при перемещающейся границе раздела фаз. Показаны более благоприятные по сравнению с водой условия для накопления паровой фазы в ядре потока.

DOI: 10.31857/S0040364424050168

ВВЕДЕНИЕ

Кипение жидкостей является эффективным способом отвода высоких плотностей тепловых потоков q в системах охлаждения различных современных аппаратов и оборудования [1–3]. В то же время интенсивность процесса становится еще выше в том случае, если жидкость в ядре потока недогрета до температуры насыщения [4]. При этом процесс кипения реализуется непосредственно у греющей стенки – паровые пузыри формируются в тонком перегретом слое у поверхности и затем конденсируются при контакте с холодными слоями жидкости в результате роста и отрыва. Таким образом, при кипении недогретых жидкостей сочетание двух высокоинтенсивных процессов теплопереноса (кипения и конденсации) обеспечивает крайне высокие (особенно при использовании в качестве теплоносителя воды) значения коэффициентов теплоотдачи и критических плотностей тепловых потоков $q_{\text{кр}}$ [5, 6].

Дополнительным преимуществом, обусловленным описанным выше механизмом кипения недогретой жидкости, является небольшое отличие величины гидравлического сопротивления канала теплоносителя по сравнению с его однофазным течением. Это становится возмож-

ным благодаря присутствию малого количества паровой фазы в ядре потока. Однако нужно отметить, что данный эффект имеет место только в случае больших недогревов до температуры насыщения $\Delta t_{\text{нел}}$ и плотностей тепловых потоков, далеких от $q_{\text{кр}}$ [7].

В статье [8] была представлена феноменологическая модель кипения недогретой жидкости, в которой каждый паровой пузырь рассматривался как своего рода микротепловая труба. В [9] по результатам многолетних комплексных исследований кипения недогретой воды в канале была предложена модификация данной модели, опирающаяся на три базовых механизма:

- деактивацию действующих центров парообразования и, как следствие, взрывного зарождения каждого нового пузыря с формированием микрослоя под ним и «полубесконечного» слоя холодной жидкости вокруг его купола;
- интенсивное испарение микрослоя в зоне контакта трех фаз;
- отвод тепла от купола пузыря нестационарной теплопроводностью в толщу холодной жидкости при граничных условиях первого рода с быстро перемещающимся фронтом прогреваемого слоя.

В настоящее время существует потребность в исследовании кипения недогретых диэлектрических жидкостей применительно к требующим отвода больших q системам охлаждения различной микро- и силовой электроники, суперкомпьютеров, авионики, лазеров и т.д. [10]. В наибольшей части работ в этой области акцент делается на исследование и интенсификацию интегральных характеристик кипения — критической плотности теплового потока и теплоотдачи [11–13]. Исследования физики процесса преимущественно сконцентрированы вокруг механизма наступления кризиса теплоотдачи, причем в основном в диапазоне малых недогревов до температуры насыщения ($\Delta t_{\text{нед}} < 25\text{--}30^\circ\text{C}$) [14, 15].

В связи с этим в данной работе проведено исследование пузырькового кипения диэлектрического хлада R113 в области больших недогревов ($\Delta t_{\text{нед}} = 28\text{--}45^\circ\text{C}$) на протяженной греющей поверхности ($4 \times 30 \text{ мм}^2$). Новые экспериментальные данные обобщены с полученными ранее при кипении недогретого хлада R113 на одиночном центре парообразования в [16]. Сравнение обобщенных данных с результатами для воды [17] позволило обнаружить довольно интересные и важные особенности, которые, по всей видимости, не позволяют распространить предложенную в [9] модификацию феноменологической модели процесса для воды на исследуемую жидкость.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводилось на экспериментальной установке, представляющей собой замкнутый циркуляционный контур. В качестве рабочего участка использовался вертикально расположенный канал длиной 70 мм прямоугольного поперечного сечения $21 \times 5 \text{ мм}^2$ с восходящим движением жидкости. В качестве теплоотдающей использовалась тонкая пластина из нержавеющей стали X18N10T длиной 30 мм, шириной 4 мм и толщиной 0.1 мм. Нагрев осуществлялся постоянным электрическим током. Плотность теплового потока рассчитывалась по измеряемому в эксперименте падению напряжения и силе тока на пластине. Шероховатость поверхности греющей пластины измерялась с помощью профилометра Talystep (Taylor-Hobson) и составила по значению среднего арифметического отклонения профиля $R_a = 0.18 \text{ мкм}$. Для поддержания и изменения температуры жидкости в контур были введены два теплообменных аппарата: охладитель и подогреватель. Основным методом визуализации и регистрации характеристик течения являлась высокоскоростная съемка процесса кипения с частотой до 50 кГц и временем

экспозиции до 2 мкс на камеры Photron Fastcam SA4 и Phantom VEO 410s, производимая через специальные смотровые окна в рабочем участке. Более подробное описание экспериментальной установки представлено в [7, 16, 17], а ее схема — на рис. 1 в [7].

Эксперименты с хладоном R113 проводились при атмосферном давлении и массовой скорости $\rho w = 0\text{--}1500 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$. Нужно отметить, что для применения диэлектрических хладонов в системах охлаждения электроники их температура насыщения должна быть ниже (для обеспечения надежного процесса кипения желательно хотя бы на пару десятков градусов) предельной температуры перегрева чипов ($70\text{--}80^\circ\text{C}$). Это обстоятельство не позволяет при атмосферном давлении достигать таких высоких степеней недогрева, как в случае воды.

Свойства воды и хлада R113 при $p = 0.1 \text{ МПа}$

Свойство	Вода	R113
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	100	47.5
Теплота парообразования, кДж/кг	2257	148
Плотность жидкости при 20°C , кг/м^3	998	1525
Плотность насыщенного пара, кг/м^3	0.6	6.3
Коэффициент теплопроводности при 20°C , Вт/(м К)	0.599	0.065
Удельная теплоемкость при 20°C , Дж/(кг К)	4183	984
Критическое давление $p_{\text{кр}}$, МПа	22.06	3.4
Приведенное давление $p/p_{\text{кр}}$	4.5×10^{-3}	2.9×10^{-2}

При экспериментах с водой при атмосферном давлении в широком диапазоне недогревов ($\Delta t_{\text{нед}} = 30\text{--}75^\circ\text{C}$) было зафиксировано хаотическое пространственное распределение пузырей на греющей поверхности во времени, т.е. отсутствие постоянно действующих центров парообразования, характерных для кипения жидкости при температуре насыщения (процесс иллюстрируется на видео № 1¹ с частотой съемки 50 кГц, кадры — на рис. 1) [17]. Скорее всего, это объясняется тем, что при быстром схлопывании (за 300–500 мкс от максимального размера) парового пузыря в недогретой жидкости во впадине, которая являлась центром парообразования, не остается пузырька малого размера, как при кипении жидкости при температуре насыщения. Таким образом, происходит деактивация центра

¹ С видео № 1 можно ознакомиться на странице статьи на сайте <https://www.mathnet.ru/rus/tvt12021>

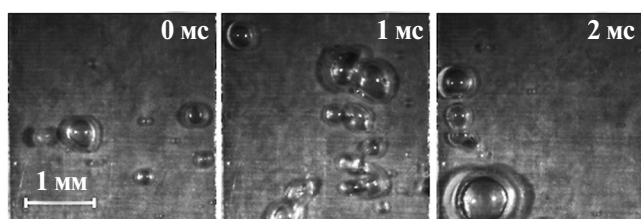


Рис. 1. Хаотическое распределение центров парообразования вследствие их деактивации при кипении недогретой воды, $\Delta t_{\text{нед}} = 75^\circ\text{C}$, массовой скорости $\rho w = 650 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$, $q = 2.3 \text{ МВт}/\text{м}^2$.

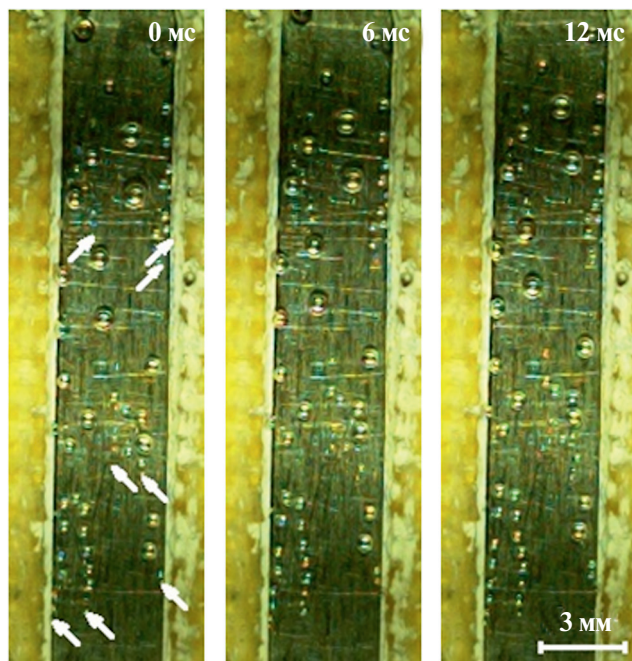


Рис. 2. Кипение недогретого до температуры насыщения хладона R113 при $\Delta t_{\text{нед}} = 32^\circ\text{C}$, $\rho w = 0$, $q = 43 \text{ кВт}/\text{м}^2$; белые стрелки – центры парообразования.

парообразования. И процесс начинается заново на новом центре.

Такое быстрое схлопывание (конденсация) пузырей обусловлено отводом тепла нестационарной теплопроводностью в “полубесконечный” слой холодной жидкости с движущейся границей и граничными условиями первого рода [9]. Причем основная доля тепла передается окружающей жидкости на стадии роста пузыря. Постоянство граничных условий (температуры воды, омывающей поверхность пузыря) обеспечивается большой скоростью роста пузыря (5–6 м/с в исследованных условиях).

В случае пузырей пара хладона R113 скорость их роста примерно на полтора–два порядка ниже по сравнению с водой, что связано с сильными отличиями в теплофизических свойствах.

Скорость роста пузырей рассчитывалась с помощью деления максимального диаметра пузыря на время роста, которые определялись в эксперименте (графики изменения диаметра пузыря от времени для воды и хладона R113 см. на рис. 6 и 7 в [16] соответственно). Поэтому температура омывающей пузырь жидкости растет при конденсации пара с его поверхности (не соблюдаются граничные условия первого рода), и интенсивность отвода тепла нестационарной теплопроводностью в толщу жидкости падает пропорционально квадратному корню от времени. Вследствие этого, а также более низких теплофизических свойств R113 по сравнению с водой, пузырь не схлопывается сразу после отрыва вблизи центра парообразования (в случае воды схлопывание происходит в течение десятых долей мс после отрыва), а отрывается и движется в потоке жидкости, постепенно конденсируясь (процесс конденсации может занимать десятки–сотни мс) (рис. 2). Процесс отрыва становится похож на таковой при кипении насыщенной жидкости, соответственно при этом не происходит деактивации центра.

После отрыва пузыря от центра парообразования, как показали эксперименты, его полного схлопывания в пределах движения вдоль греющей пластины также не происходит. Из каждого центра «один за другим» движутся в потоке цепочки пузырей (процесс иллюстрируется на видео № 2², кадры представлены на рис. 2). Время жизни пузырей при этом сильно (на 2–3 порядка) возрастает по сравнению с водой (см. рис. 5–7 в [16]). Таким образом, пузыри могут сливаться и формировать в ядре потока определенное количество паровой фазы, увеличивающееся с ростом q . Данное явление приводит к увеличению гидравлического сопротивления при течении теплоносителя, а также увеличивает вероятность образования в потоке крупных паровых агломератов, что может привести к разгерметизации каналов системы охлаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование показало, что в случае кипения недогретой диэлектрической жидкости R113 на снижение интенсивности теплоотдачи по сравнению с водой помимо более низких теплофизических свойств влияют эффекты исключения механизмов деактивации центров парообразования и отвода тепла от поверхности пузыря нестационарной теплопроводностью в толщу холодной жидкости при граничных условиях первого рода с быстро перемещающимся фронтом прогреваемо-

² С видео № 2 можно ознакомиться на странице статьи на сайте <https://www.mathnet.ru/rus/tvt12021>

го слоя. Также исключается в случае кипения недогретого хладона R113 дополнительное преимущество при использовании воды, обусловленное небольшим отличием величины гидравлического сопротивления канала теплоносителя по сравнению с его однофазным течением.

Выявленные особенности, по всей видимости, не позволяют распространить модифицированную феноменологическую модель кипения недогретой жидкости для воды на хладон R113. Также они могут наложить определенные ограничения на использование кипения недогретого хладона R113 в системах охлаждения с множеством параллельных каналов, особенно малых поперечных сечений (в частности, микроканалов).

Вероятно, похожие особенности кипения могут наблюдаться и в случае использования недогретых жидкостей фирмы 3М (FC-72, Novex 649 и др.), имеющих близкие теплофизические свойства с хладоном R113. Однако для проверки данного тезиса требуются дополнительные исследования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павленко А.Н. Кипение в публикациях ТВТ: от базовых механизмов к разработке методов управления потоками для интенсификации теплообмена // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 807.
2. Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н. Интенсификация теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 280.
3. Вараксин А.Ю. Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков с твердыми частицами, каплями и пузырями // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 926.
4. Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А. Кипение при вынужденном течении недогретой жидкости как метод отвода высоких тепловых потоков (обзор). Ч. 1. Характеристики, механизм и модель процесса, теплоотдача и гидравлическое сопротивление // Теплоэнергетика. 2022. № 4. С. 3.
5. Mudawar I., Bowers M.B. Ultra-high Critical Heat Flux (CHF) for Subcooled Water Flow Boiling – I: CHF Data and Parametric Effects for Small Diameter Tubes // Int. J. Heat Mass Transfer. 1999. V. 42. № 8. P. 1405.
6. Дедов А.В. Критические тепловые нагрузки при кипении в недогретом потоке // Теплоэнергетика. 2010. № 3. С. 2.
7. Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Вавилов С.Н. Паровые агломераты и сухие пятна как предвестники кризиса кипения недогретой жидкости в канале // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 373.
8. Snyder N.W., Robin T.T. Mass-transfer Model in Subcooled Nucleate Boiling // Trans. ASME. J. Heat Transfer. 1969. V. 91. № 3. P. 404.
9. Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Вавилов С.Н. Модификация феноменологической модели кипения недогретой жидкости // Теплоэнергетика. 2023. № 2. С. 90.
10. Kharangate C.R., O'Neill L.E., Mudawar I., Hasan M.M., Nahra H.K., Balasubramaniam R., Hall N.R., Macner A.M., Mackey J.R. Effects of Subcooling and Two-phase Inlet on Flow Boiling Heat Transfer and Critical Heat Flux in a Horizontal Channel with One-sided and Double-sided Heating // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 91. P. 1187.
11. Maddox D.E., Mudawar I. Enhancement of Critical Heat Flux from High Power Microelectronic Heat Sources in a Flow Channel // Trans. ASME. J. Electron. Packag. 1990. V. 112. P. 241.
12. Li Y., Fukuda K., Liu Q. Subcooled Boiling FC-72 in Vertical Low Diameter Tubes // Proc. 16th Int. Heat Transfer Conf. 2018. IHTC16-23064.
13. Liang G., Mudawar I. Review of Channel Flow Boiling Enhancement by Surface Modification, and Instability Suppression Schemes // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 146. P. 1.
14. Bang I.C., Chang S.H., Baek W.P. Visualization of the Subcooled Flow Boiling of R-134a in a Vertical Rectangular Channel with an Electrically Heated Wall // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. P. 4349.
15. Bloch G., Muselmann W., Saier M., Sattelmayer T. A Phenomenological Study on Effects Leading to the Departure from Nucleate Boiling in Subcooled Flow Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 67. P. 61.
16. Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Вавилов С.Н., Лиджиев Е.А. Эволюция и характеристики одиночных пузырей при кипении жидкости, недогретой до температуры насыщения: итоги экспериментального исследования // Вестник ОИВТ РАН. 2023. Т. 9. С. 23.
17. Васильев Н.В., Вараксин А.Ю., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Эпельфельд А.В. Характеристики кипения воды, недогретой до температуры насыщения, на структурированных поверхностях // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 712.

УДК 544.536.2

СОВМЕСТНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРЕВА И ЛАЗЕРНОГО ФОТОЛИЗА ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ АКТИВНЫХ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

© 2024 г. Н. С. Быстров, А. В. Емельянов*, А. В. Еремин,
Е. С. Курбатова, П. И. Яценко

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: aemelia@ihed.ras.ru

Поступило в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принято к публикации 08.10.2024 г.

Создан экспериментальный комплекс, сочетающий ударно-волновой нагрев и импульсный лазерный фотолиз исследуемых газовых смесей. Комплекс позволяет генерировать концентрации активных атомов и радикалов в широком диапазоне температур и давлений, что открывает новые возможности для детальных исследований в области химической кинетики и горения. Получены концентрации атомарного кислорода в диапазоне 10^{12} – 10^{14} см⁻³ при воздействии эксимерного лазера Ar–F на длине волны 193 нм на ударно нагретую смесь O₂ + Ar в диапазонах температур 700–1500 К и давлений 2–4 бар. Абсолютные значения концентраций атомов O с высокой точностью измерены с помощью метода атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии на длине волны 130.5 нм. Показано, что разработанный комплекс может успешно использоваться для прецизионных исследований кинетики окисления различных топлив в области температур, характерных для практических энергопреобразующих установок, цикл работы которых включает процессы горения.

DOI: 10.31857/S0040364424050174

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что ударные трубы были изобретены более 80 лет назад, они и в настоящее время остаются одним из наиболее совершенных инструментов для исследования кинетики высокотемпературных физико-химических процессов [1–9]. Основным достоинством ударных труб является возможность создания объема однородно нагретой газовой смеси в широких диапазонах температур и давлений при надежном контроле этих параметров. Однако серьезным недостатком для исследований кинетики неравновесных процессов, инициируемых в ударной трубе, является ограниченное время сохранения невозмущенного объема газа у торца трубы после прохождения отраженной ударной волны, обычно составляющее от одной до нескольких миллисекунд. Удлинение камеры низкого давления в сочетании с рядом других приемов позволило авторам [10] увеличить время до десятков мил-

лисекунд, но даже такие времена оказываются существенно короче характерных времен горения в практических энергетических установках при температурах порядка и ниже 1500 К. Поэтому в работах [11, 12] было впервые предложено вслед за прохождением ударной волны искусственно генерировать активные радикалы с помощью флэш-фотолиза. Это открыло возможность исследовать кинетику взаимодействия образованных радикалов с молекулами различных горючих газов при произвольных температурах, определяемых интенсивностью ударной волны. В дальнейшем такой подход был применен с использованием эксимерных лазеров в [13–15].

Целью данной работы является создание экспериментального комплекса, включающего ударную трубу и эксимерный лазер для детальных исследований кинетики окисления перспективных топлив в диапазоне температур и давлений, типичных для практических энергетических установок, при работе которых происходит горение.

Первые эксперименты были посвящены генерации и прецизионному измерению концентраций одного из ключевых радикалов горения — атомарного кислорода. Роль элементарных химических реакций с участием атомов О, которые инициируют и впоследствии определяют большинство кинетических процессов не только в традиционном, но и в плазменном горении [16], вызывает в последнее время огромный интерес в связи с развитием и активным внедрением универсальных иерархических механизмов в численном моделировании процессов горения углеводородных топлив. На конкретном примере получения времяразрешенных концентрационных профилей атомарного кислорода показаны возможности созданного комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

В лаборатории неравновесных процессов ОИВТ РАН создан экспериментальный комплекс на базе высоковакуумной кинетической ударной трубы «НЕФРИТ» (подробное описание стенда и его подготовка к экспериментам приведены в [17–19]) и Ar–F эксимерного лазера, работающего на длине волны 193 нм (CL-7700 «Оптосистемы»). В рамках данной работы комплекс использовался для генерации атомов кислорода, формирующихся при фотолизе молекул O_2 в смесях 500–5000 ppm $O_2 + Ar$ при температурах 700–1600 К и давлениях 2–4 бар.

Принципиальная схема экспериментального комплекса приведена на рис. 1. Исходный луч лазера размером $28 \times 10 \text{ мм}^2$ с помощью специально разработанной системы из двух цилиндрических линз и двух зеркал преобразовывался в плоскопараллельный горизонтальный пучок шириной 107 мм (равной внутреннему диаметру ударной трубы) и направлялся на кварцевое окно, установленное в торце ударной трубы. Выходная энергия эксимерного лазера варьировалась в пределах 500–200 мДж за импульс, что соответствовало плотности потока квантов в измерительном сечении $(4.5\text{--}1.8) \times 10^{16}$ фотон/см². Геометрическая равномерность интенсивности потока квантов по всей ширине и длине диагностического луча отличалась не более чем на 5%. Длительность лазерного импульса составляла ~20 нс, что много меньше характерного времени протекания изучаемых химических процессов, поэтому в настоящем исследовании его можно считать мгновенным. Запуск импульса лазера производился в диапазоне задержек 100–400 мкс после прохождения фронта отраженной ударной волны, что соответствовало надежному сохранению расчетных параметров газа за фронтом.

Измерения временных профилей абсолютных концентраций атомов О проводились с использованием прецизионного метода атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС) на длине волны 130.5 нм, соответствующей линии резонансного перехода атомарного кислорода из основного триплетного состояния ($^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$). Используемая диагностика АРАС подробно описана в [18–20]. Диагностический луч зондирующего АРАС-излучения проходил через окна из MgF_2 на расстоянии 35 мм от торца трубы (рис. 1) и, таким образом, полностью пересекал объем газа, облучаемый импульсом эксимерного лазера. На рис. 2 показаны примеры сигналов АРАС, а также сигнал с датчика давления в том же сечении при характерных экспериментальных параметрах.

Хорошо видны изменения абсорбционного сигнала после прихода падающей и отраженной ударных волн, обусловленные поглощением молекулярного кислорода на данной длине волны, а также существенный рост поглощения в момент импульса ArF-лазера. Все абсорбционные профили атомарного кислорода, генерируемые в результате лазерного фотолиза (с учетом поглощения молекулярным кислородом на длине волны 130.5 нм), были пре-

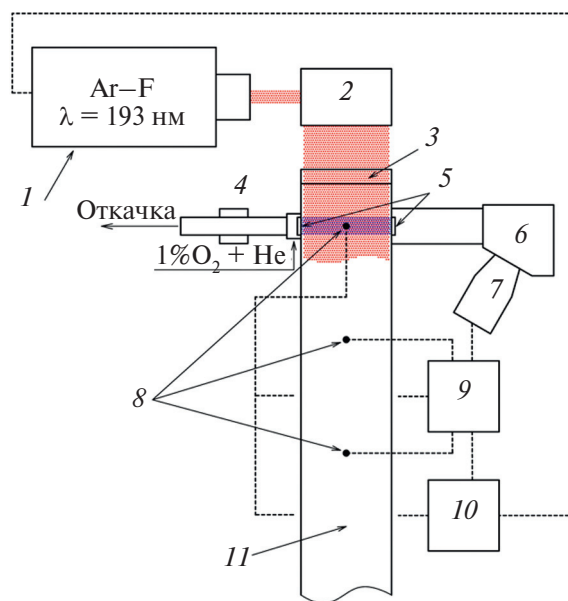


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – эксимерный лазер; 2 – оптическая система формирования горизонтального лазерного пучка; 3 – кварцевое окно в торце ударной трубы; 4 – микроволновая лампа с антенной от СВЧ-генератора; 5 – окна из MgF_2 ; 6 – вакуумный монохроматор Acton-502; 7 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-181; 8 – датчики давления; 9, 10 – осциллографы; 11 – ударная труба.

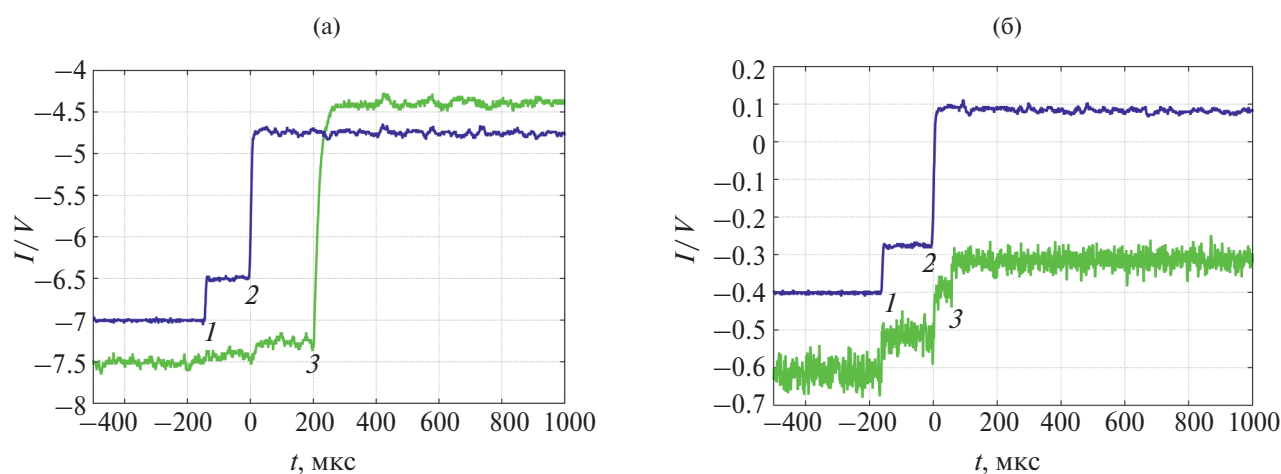


Рис. 2. Примеры характерных осциллограмм: (а) — $T_5 = 1210$ К, $P_5 = 3.3$ бар, задержка — 200 мкс, смесь 500 ppm $O_2 + Ar$; (б) — 930, 3.8, 150 мкс, 5000 ppm $O_2 + Ar$; 1, 2 — приход падающей и отраженной ударных волн, 3 — момент запуска лазерного импульса.

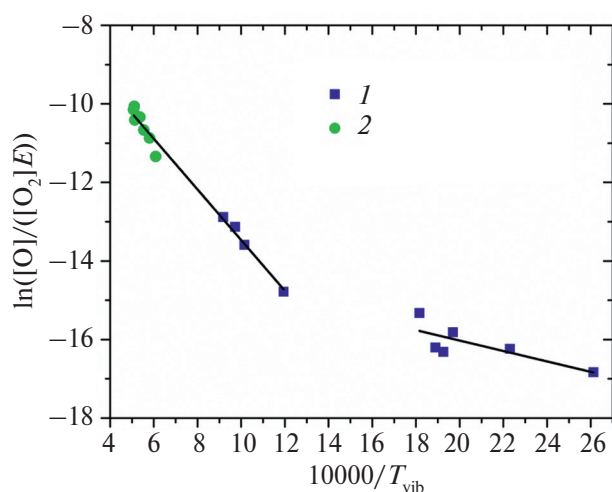


Рис. 3. Зависимость относительного выхода атомов кислорода, нормированная на величину энергии лазерного импульса, от колебательной температуры: прямые — аппроксимация экспериментальных данных, 1 — данная работа, 2 — [15].

образованы в соответствующие концентрационные профили. Для этого была использована полученная в [19] собственная уточненная калибровочная функция, учитывающая температурную зависимость сечения поглощения атомов О. В результате показано, что генерируемые концентрации атомарного кислорода варьировались в диапазоне $10^{12} - 10^{14}$ см $^{-3}$ в зависимости от условий эксперимента. Вследствие сильного разбавления смеси аргоном и небольшой концентрации атомов О процессы рекомбинации оказывались несущественными, и концентрация образующихся в результате фотолиза атомов О оставалась неизменной в течение всего времени наблюдения. Следует

отметить, что подобные измерения в данном температурном диапазоне проведены впервые. При анализе результатов этих измерений необходимо учитывать, что при экспериментальных температурах и давлениях время колебательной релаксации молекулярного кислорода составляет от 10 мкс до 2 мс [21]. А поскольку поглощение импульса эксимерного лазера может происходить из различных колебательных уровней [15], эффективность фотолиза должна зависеть от стадии колебательной релаксации кислорода, определяемой временем задержки импульса лазера и конкретной температурой ударно-волнового нагрева. Для расчета стадии колебательной релаксации и текущей колебательной температуры в момент лазерного импульса использовались данные по колебательной релаксации молекулярного кислорода в атмосфере аргона из работы [21].

В результате на рис. 3 представлена экспериментальная зависимость выхода атомарного кислорода, нормированная на энергию лазерного импульса от рассчитанной колебательной температуры, достигаемой в данный момент. В [15] (маркеры 2) выход атомов кислорода был в основном обусловлен переходом из второго колебательного уровня молекулы O_2 . Данные, приведенные на рис. 3, позволяют определить эффективную энергию возбуждения колебательных состояний молекулярного кислорода, ответственных за поглощение лазерного импульса на длине волны 193 нм. В высокотемпературном диапазоне эта энергия составляет 0.556 эВ, что достаточно близко к величине второго колебательного кванта (0.481 эВ [21]) и неплохо согласуется с данными работы [15]. В низкотемпературном диапазоне энергия возбуждения со-

ставляет 0.115 эВ, что более чем в два раза ниже энергии первого колебательного уровня молекулы O_2 (0.291 эВ [21]) и практически совпадает со значением нулевого колебательного уровня (0.0976 эВ [22]). На основании этого можно сделать вывод, что при исследованных температурах поглощение лазерного излучения происходит преимущественно на нулевом и первом колебательных уровнях молекулярного кислорода. Проведенные оценки показали, что в настоящих экспериментах, выполненных при более низких температурах, чем в работе [15], концентрации атомарного кислорода необходимо определять с учетом текущей колебательной температуры молекулярной смеси.

Таким образом, первые проведенные эксперименты показали, что созданный экспериментальный комплекс может быть успешно использован для детальных исследований процессов окисления различных горючих газов, в том числе и перспективных топлив в диапазоне температур, характерном для практических энергетических устройств на основе процессов горения. Более того, данный комплекс может быть также использован для генерации других активных радикалов, например радикалов ОН, возникающих при фотолизе паров воды под действием излучения на длине волны 193 нм, как это было показано в [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан экспериментальный комплекс, состоящий из кинетической ударной трубы, эксимерного лазера и диагностики АРАС в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, позволяющий исследовать процессы окисления и другие элементарные реакции с участием различных топлив при температурах, характерных для практических энергетических устройств на основе процессов горения. Проведена первая серия экспериментов с генерацией атомов кислорода в диапазоне концентраций 10^{12} – 10^{14} см⁻³ при температурах от 700 до 1500 К. Показано, что в таких условиях необходимо учитывать колебательную неравновесность молекулярных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. М.: Мир, 1966. С. 428.
2. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Физматгиз, 1965. С. 484.
3. Hanson R.K., Davidson D.F. Advances in Shock Tube Techniques for Fundamental Studies of Combustion Kinetics // 25th ICDERS. Leeds, UK. August 2–7, 2015. 5 p.
4. Chao X., Shen G., Sun K., Wang Z., Meng Q., Wang S., Hanson R.K. Cavity-enhanced Absorption Spectroscopy for Shock Tubes: Design and Optimization // Proc. Com. Ins. 2019. V. 37(2). P. 1345.
5. Balan G.S., Raj S.A. A Review on Shock Tubes with Multitudinous Applications // Int. J. Impact Eng. 2023. V. 172. 104406.
6. Pavlov V., Gerasimov G., Levashov V., Kozlov P., Zabelinsky I., Bykova N. Shock Tube Study of Ignition Delay Times for Hydrogen–Oxygen Mixtures // Fire. 2023. V. 6. P. 435.
7. Zhao Z., Wang Y., Zhang J., Liang J., Zhang Y., Zhao F., De Wang Q. A Shock-tube Experimental and Kinetic Simulation Study on the Autoignition of Methane at Ultra-lean and Lean Conditions // Heliyon. 2024. V. 10. e34204.
8. Cano Ardila F.E., Nagaraju S., Tranter R.S., Garcia G.A., Desclaux A., Ccacya A.R., Chaumeix N., Comandini A. External Standard Calibration Method for High-repetition-rate Shock Tube Kinetic Studies with Synchrotron-based Time-of-flight Mass Spectrometry // R. Soc. Chem. Analyst. 2024. V. 149(5). P. 1586.
9. Figueroa-Labastida M., Zheng L., Ferris A.M., Obrecht N., Callu C., Hanson R.K. Shock-tube Laminar Flame Speed Measurements of Ammonia/Airgon Mixtures at Temperatures up to 771 K // Combust. Flame. 2024. V. 260. 113256.
10. Campbell M.F., Parise T., Tulgestke A.M., Spearin R.M., Davidson D.F., Hanson R.K., Strategies for Obtaining Long Constant-pressure Test Times in Shock Tubes // Shock Waves. 2015. № 25. P. 651.
11. Ernst J., Wagner H.Gg., Zellner R. A Combined Flash Photolysis/Shock-tube Study of the Hydroxyl Radical with CH_4 and CF_3H around 1300 K // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1978. V. 82. № 4. P. 409.
12. Michael J.V., Sutherland J.W., Klemm R.B. The Flash Photolysis-shock Tube Technique Using Atomic Resonance Absorption for Kinetic Studies at High Temperatures // Int. J. Chem. Kin. 1985. V. 17. P. 315.
13. Davidson D.F., Chang A., Hanson R.K. Laser Photolysis Shock Tube for Combustion Kinetic Studies // 22nd Symp. (Int.) on Combust. Combust. Inst. 1989. P. 1877.
14. Michael J.V., Lifshitz A. Atomic Resonance Absorption Spectroscopy with Flash or Laser Photolysis in Shock Wave Experiments. In: Handbook of Shock Waves / Eds. Ben-dor G., Igra O., Elperin T. Acad. Press, 2001. V. 3. P. 77.
15. Koshi M., Yoshimura M., Matsui H. Photodissociation of O_2 and CO_2 from Vibrationally Excited States at High Temperatures // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 176. № 6. P. 519.
16. Starikovskiy A., Aleksandrov N. Plasma-assisted Ignition and Combustion // Prog. Energy Combust. Sci. 2013. V. 39. P. 61.
17. Емельянов А.В., Еремин А.В., Яценко П.И. Экспериментальное исследование взаимодействия атомов хлора с ацетиленом за ударными волнами // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 806.

18. Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Яценко П.И. Исследование диссоциации трифторметана в широком диапазоне температур и давлений с использованием метода молекулярно-резонансной абсорбционной спектроскопии // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 247.
19. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. New Insight into Dissociation of Molecular Oxygen at Temperatures below 5000 K // Combust. Flame. 2023. V. 258. № 2(12). 113096.
20. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. Kinetics and Thermodynamics of Unimolecular Dissociation of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ // Z. Phys. Chem. 2024. V. 238. № 7. P. 1303.
21. Millikan R.C., White D.R. Systematics of Vibrational Relaxation // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 12. P. 3209.
22. Andrienko D.A., Boyd I.D. Vibrational Relaxation and Dissociation of Oxygen in Molecule-Atom Collisions // AIAA Aviation Forum. 22–26 June 2015. Dallas, TX. 45th AIAA Thermophys. Conf. P. 1.