



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 6, 2024

Олег Арсеньевич Синкевич (к 90-летию со дня рождения)	803
---	-----

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

- | | |
|---|-----|
| Анализ электрических токов в окрестности ионно-звуковых солитонов разрежения в трехкомпонентной плазме
<i>Ф. М. Трухачёв, М. М. Васильев, О. Ф. Петров</i> | 806 |
| Измерение электрофизических характеристик воздуха, ионизованного γ -импульсом
<i>Б. Г. Птицын, Е. И. Фомичева, В. Д. Селемир</i> | 813 |
| Ионизационные процессы в электродной системе отрицательная игла—плоскость. Инжекционные процессы
<i>А. И. Жакин, А. Е. Кузько</i> | 823 |
| Давление и изотермическая сжимаемость асимметричной комплексной плазмы в приближении Пуассона—Больцмана в корреляционной полости
<i>И. А. Мартынова, И. Л. Иосилевский</i> | 832 |
-

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

- | | |
|--|-----|
| Экспериментальное исследование термических свойств эквиатомного сплава LiKРb
<i>А. Ш. Агажанов, Р. Н. Абдуллаев, Р. А. Хайрулин, А. Р. Хайрулин</i> | 840 |
| Уточненная корреляция для прогнозирования критической температуры высококипящих алканов нормального и разветвленного строения
<i>Б. Д. Донских, В. А. Истомин</i> | 846 |
| Особенности ближнего ориентационного порядка в жидком галлии
<i>Б. А. Клумов</i> | 859 |
-

ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

- | | |
|--|-----|
| Теплообмен при кипении в тонком слое диэлектрической жидкости HFE—7100 на капиллярно-пористых покрытиях
<i>Д. А. Швецов, А. Н. Павленко, А. Д. Назаров, А. В. Михайлов, В. И. Жуков</i> | 865 |
| О кризисах тепловыделения в потоке жидкости в цилиндре при сверхкритическом давлении
<i>М. М. Вотякова, В. Г. Данилов, А. А. Ковалишин, Д. С. Миненков</i> | 877 |
| Трехмерное численное моделирование процесса переноса паров кремния в ходе насыщения пористой углеродной матрицы
<i>В. А. Демин, Т. В. Демина</i> | 888 |

Математические модели разрушения ТВЭЛов быстрых реакторов с нитридным и оксидным топливом модуля SAFR кода ЕВКЛИД/V2

*Э. В. Усов, С. И. Лежнин, В. Д. Озрин, В. И. Чухно, И. А. Климонов,
А. А. Бутков, Н. А. Мосунова, В. Ф. Стрижов*

898

НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Исследование релаксации энергии в нанопленке никеля после сверхбыстрого нагрева электронной подсистемы фемтосекундным лазерным импульсом

С. А. Ромашевский, С. И. Ашитков, В. А. Хохлов, Н. А. Иногамов

906

Термодинамический цикл твердооксидного топливного элемента с внутренней конверсией метана в приближении полного преобразования в однонаправленных реакциях

А. З. Жук, П. П. Иванов

913

Мониторинг очагов возгорания на поверхности Земли

Д. А. Жилиев, Б. М. Смирнов, Д. В. Терешонок

920

ОБЗОР

Анализ теплофизического обоснования применимости толерантного топлива для АЭС. Термомеханические и теплогидравлические свойства толерантного топлива

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

929

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпия и теплоемкость жидких сплавов Cs–Bi

А. Р. Хайрулин, С. В. Станкус

951

Теплопроводность *n*-пентана в диапазоне температур от тройной точки до 700 К при давлении до 100 МПа

Б. А. Григорьев, И. С. Александров, А. А. Герасимов

956

ОЛЕГ АРСЕНЬЕВИЧ СИНКЕВИЧ

(к 90-летию со дня рождения)



24 ноября 2024 г. исполнилось 90 лет члену редколлегии нашего журнала — известному российскому специалисту по магнитной гидродинамике, физике плазмы и теплофизике, прекрасному педагогу, доктору физико-математических наук, профессору Олегу Арсеньевичу Синкевичу.

Человек непростой судьбы, что было скорее правилом, чем исключением для его поколения, О.А. Синкевич родился в г. Пскове в 1934 г. Его отец был руководителем крупного строительства на Дальнем Востоке и в год рождения своего сына был арестован по доносу и расстрелян. Его мать вместе с только что появившимся на свет Олегом этапировали в казахские степи. При пересадке в Москве мать, которой было всего 23 года, решается на побег и бежит к своему отцу в Псков. Весной 1944 г. мать вместе с девятилетним Олегом угоняют в Германию. Победу мать и сын встречают в фильтрационном лагере в Западной Белоруссии.

О.А. Синкевич поступил в МЭИ в 1960 г., через 5 лет после окончания с отличием Ленинградского энергетического техникума, после трехлетней службы в армии, работы на строительстве Прибалтийской ГРЭС (крупнейшей электростанции на сланцах, находящейся теперь уже в другой стране — Эстонии), машинистом паровых котлов на крупных ТЭЦ (теперь уже в столицах других государств — Ташкенте и Вильнюсе) и сдачи пяти вступительных экзаменов. Поступил потому, что интересовался физикой (теплофизикой, в частности). Решающими в пользу

выбора МЭИ между МИФИ и МГУ была секция самбо, руководимая создателем этого вида спорта — А.А. Харлампиевым, и совет И.В. Васильева, выдающегося тренера, неоднократного чемпиона СССР по самбо, первого питерского тренера Олега Арсеньевича. В самбо, как впоследствии и в науке, ОАС* достиг немалых высот, став мастером спорта и многократным призером всесоюзных соревнований.

В шестидесятых годах прошлого века высшую школу так же, как и сейчас, сотрясали перемены. Первый секретарь ЦК КПСС Н.С. Хрущев решил, что вчерашние школьники, поступив в ВУЗы, должны получить трудовое крещение у рабочего класса — первые два курса работать на заводах, а в перерывах учиться. Как впоследствии вспоминал ОАС, хотелось спать и есть (не просто было взрослому парню жить на стипендию), но еще больше ему хотелось учиться и тренироваться.

Можно было бы подумать, что основное время ОАС как студента МЭИ занимали лекции и тренировки. Это не так! Еще в начале шестидесятых годов он познакомился с И.С. Глазновым и его женой и помогал им переезжать с маленькой однокомнатной квартиры в большую студию в высоком доме в начале Арбата. ОАС вместе с друзьями участвовал в организации подпольной выставки скульптора Э. Неизвестного, перетаскивая его тяжелые изваяния.

В те годы МЭИ больше походил на Университет, несмотря на его нынешнее название. В нем активно работающие ученые постоянно для всех желающих читали различные спецкурсы по математике и физике. Это позволяло интересующимся наукой студентам, к которым принадлежал и ОАС, пополнять свои знания сверх обязательных курсов по физике и математике.

Осенью 1962 г. после летней работы на электрификации Подмоскovie (село Пышлицы Шатурского района) ОАС пришел в отдел физики плазмы Лаборатории высоких температур. Вся лаборатория состояла из молодежи — недавних выпускников разных ВУЗов (но в большей мере МЭИ), аспирантов и студентов. Все это создавало удивительную атмосферу научного задора и кипения, сохранявшуюся в течение многих лет. Проходили шумные семинары и КВН.

Первой научной любовью ОАС стала кинетическая теория плазмы — расчет поправки к спит-

* Статья публикуется в авторской редакции.

церовской формуле электропроводности, учитывая столкновения электронов между собой.

ОАС стал аспирантом А.Е. Шейндлина (впоследствии академика РАН) и выполнял исследования взрывных процессов в ИВТАН — в отделе плазмы. Его первая опубликованная работа посвящена взрывному МГД-генератору. Именно этот тип МГД-генератора оказался востребованным и сейчас. Продолжение своей деятельности ОАС на тот момент видел исключительно в научной работе, но в 1968 г. по уговору и настоянию Э.Э. Шпильрайна (впоследствии чл.-корр. РАН) он был переведен из аспирантуры в ассистенты кафедры Инженерной теплофизики МЭИ для создания учебной лаборатории физики плазмы. Следует отдать должное Э.Э. Шпильрайну — он разглядел в ОАС незаурядный педагогический талант (два доктора и полтора десятка кандидатов наук, воспитанных ОАС, не дадут соврать). Лаборатория вошла «в строй» в 1970 г. и была первой в технических ВУЗах СССР учебной лабораторией физики низкотемпературной плазмы. В конце 1970-х гг. лаборатория была отмечена грамотой Министерства высшего и специального образования СССР и, несмотря на все сложности, продолжает работать и по сей день.

С середины 1970-х гг. ОАС стал читать курс физики твердого тела. Одновременно с этим под влиянием океанографа проф. С.С. Лаппо ОАС стал заниматься теплофизикой взаимодействия океана и атмосферы. Результатом этих занятий впоследствии стал цикл работ по течению влажного воздуха в воронке торнадо и развитию конвекции, вызванной поглощением солнечного излучения в водоеме.

Оставшись после защиты диссертации на кафедре теплофизики, ОАС стал формировать свою тематику, связанную с плазмой. Им совместно со студентами и аспирантами была выполнена серия исследований по характеристикам взрывного МГД-генератора для ИВТАН, проведено исследование устойчивости токового слоя. Параллельно ОАС активно сотрудничал с лабораторией электрофизики горения ЭНИН, где исследовалось влияние магнитного поля на детонацию. Позже, в сотрудничестве с ВЭИ, также был выполнен цикл работ по электрическому пробую жидких диэлектриков.

Параллельно с этим в группе ОАС занимались методами стабилизации неустойчивостей в низкотемпературной плазме, проводились численные расчеты переносных свойств замагниченной плазмы в режиме развитой неустойчивости, исследовались нелинейные ионизационные волны и вакуумный пробой. Группа активно работала над проблемой численного расчета турбулентного течения в плазмотроне. Параллель-

но с этим велись исследования режимов течения плазмы в каналах со скачками ионизации, возникающими, когда исходная система уравнений при сильных магнитных полях переходит из эллиптической в гиперболическую. Еще один класс задач, рассмотренных ОАС, касался приэлектродных процессов, в частности поведения катодных и анодных пятен вакуумного разряда. Им совместно с его учениками были получены новые результаты по критериям и механизмам вакуумного пробоя.

В дополнение к этому в группе ОАС была выполнена серия работ по анализу устойчивости (в линейном и нелинейном приближениях) и турбулентности, разрабатывалась модель высокоскоростных волн электрического пробоя в длинных трубках. Неумная энергия ОАС заставила его заняться и еще одной проблемой — получением монодисперсных электрически заряженных частиц и использованием их для различных целей. ОАС стоит у истоков этого большого и важного направления, которое развивалось и по настоящее время развивается весьма успешно. В последние годы он активно работает над решением труднейших теплофизических проблем, связанных с паровым взрывом, неустойчивостями неравновесных межфазных границ раздела, фрагментацией расплава после парового взрыва и т.п. В указанных направлениях им и его учениками решены важные задачи, по-новому определяющие физические процессы в данных теплогидродинамических явлениях.

Внес О.А. Синкевич свой вклад и в развитие физики пылевой плазмы. Олег Арсеньевич — первоклассный теплофизик, глубоко заинтересованный в развитии энергетики, в том числе космической. По этой тематике научной группой О.А. Синкевича выполнен целый ряд оригинальных исследований. Работы посвящены в первую очередь перспективным космическим двигателям и системам вывода космических аппаратов на околоземную орбиту, перспективным космическим энергетическим установкам, а также космическим солнечным электростанциям и использованию вырабатываемой ими энергии на поверхности Земли для управления погодой и предотвращения экологических катастроф. Наконец, О.А. Синкевич и его ученики активно работают как в теоретическом, так и в экспериментальном плане над такими интересными проблемами, как гидролюминесценция и сонолюминесценция. Ими получены важные результаты, по-новому раскрывающие сущность этих сложных явлений. Сегодня Олег Арсеньевич Синкевич — известный ученый, профессор кафедры ИТФ МЭИ, которую возглавляет один из его учеников. На кафедре инженерной тепло-



физики МЭИ О.А. Синкевич, несмотря на немалый возраст, по-прежнему ведет курсы как по физике плазмы, так и по физике твердого тела. Его лекции имеют необычный характер и привлекают студентов своим живым, но математически строгим стилем изложения. С 1968 г. О.А. Синкевичем было подготовлено в МЭИ и введено в работу 11 курсов лекций.

О.А. Синкевич воистину восхищает своей преданностью Науке и Просвещению. Он не жалеет сил и времени для своих учеников, являя собой образец талантливого ученого и гармоничной личности, поражающей глубиной и искренностью мудрого и добросердечного об-

щения, острым чувством справедливости, высокой толерантностью, глубокими познаниями в области истории и поэзии. И все это многократно усиливает эффект обсуждений проблем неустойчивостей, нелинейностей и турбулентности в плазме.

Олег Арсеньевич полон творческого задора, новых идей, продолжает восхищать своим мощным интеллектом окружающих. От лица многочисленных учеников, редколлегии журнала «Теплофизика высоких температур», коллег и друзей юбиляра пожелаем дорогому Олегу Арсеньевичу крепкого здоровья, творческих успехов, научного долголетия и новых замечательных идей.

УДК 533.9...1

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОКОВ В ОКРЕСТНОСТИ ИОННО-ЗВУКОВЫХ СОЛИТОНОВ РАЗРЕЖЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2024 г. Ф. М. Трухачев*, М. М. Васильев, О. Ф. Петров

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

Поступила в редакцию 10.10.2024 г.

После доработки 24.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

В рамках одномерной гидродинамической модели теоретически исследованы электрические токи, индуцированные ионно-звуковыми солитонами разрежения в трехкомпонентной плазме. С использованием метода псевдопотенциала Сагдеева рассчитаны профили солитонных токов. Проведено сравнение параметров солитонов сжатия и солитонов разрежения. Показано, что солитоны разрежения, в отличие от солитонов сжатия, имеют профили ионных токов отрицательной полярности. Следовательно, они осуществляют перенос заряженных частиц в направлении, противоположном направлению своего движения. Показано, что переносом ионов нельзя пренебрегать для солитонов разрежения любой амплитуды, в том числе неограниченно малой. Таким образом, перенос заряженных частиц является неотъемлемым (фундаментальным) свойством солитонов разрежения.

DOI: 10.31857/S0040364424060017

ВВЕДЕНИЕ

Солитоном принято называть нелинейную уединенную волну, существующую в среде с дисперсией [1–5]. Недавние исследования на примере плазменных солитонов показали, что уединенные волны в отличие от линейных могут переносить вещество наряду с импульсом и энергией [6–12]. В работе [11] показано, что перенос вещества является неотъемлемым (фундаментальным) свойством солитонов акустического типа. В частности, показано, что ионно-звуковые солитоны сжатия могут передвигать ионы в направлении своего движения на расстояние до пяти радиусов Дебая. Полный перенос ионов может иметь существенную величину при распространении группы солитонов (такая ситуация часто наблюдается в магнитосфере Земли [13–16]). Перенос заряженных частиц может проявляться в наличии ненулевого электрического тока и в отклонении формы функций распределения от равновесной [17–21]. Во всех указанных работах исследовались только солитоны сжатия. Стоит напомнить, что профили концентраций основных плазменных компонентов имеют по-

ложительную полярность для солитонов сжатия. Например, для ионно-звуковых солитонов сжатия профиль ионной концентрации имеет положительную полярность, что соответствует сжатию ионной популяции в окрестности солитона [22, 23]. Как показано в работах [24–32], ионно-звуковые солитоны разрежения могут существовать в плазме при наличии в ней двух электронных популяций с различной температурой. Например, двухэлектронные плазменные конфигурации могут существовать в космической плазме, где кроме фоновых электронов наблюдаются электронные пучки. В случаях, когда дрейфовая скорость пучка значительно меньше его тепловой скорости, обе популяции можно описать в рамках моделей, рассмотренных в [24–26]. Отметим, что, согласно [33], длительное существование плазмы с двумя неподвижными фракциями маловероятно. Кроме обратной полярности, солитоны разрежения демонстрируют ряд уникальных свойств. В частности, в отдельных случаях их ширина может расти с ростом амплитуды [31]. Согласно современным представлениям, солитоны разрежения играют важную роль в динамике плазмы, в том числе в

космическом пространстве [31]. Таким образом, исследование их свойств является актуальной физической задачей.

В данной работе исследовались ионные токи, возбуждаемые ионно-звуковыми солитонами разрежения в плазме. Показано, что эти токи имеют направление, противоположное направлению движения волны (в отличие от солитонов сжатия). Получены аналитические выражения для профилей ионного тока в приближении малых амплитуд. Показано, что односторонний перенос является неотъемлемым (фундаментальным) свойством солитонов разрежения.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания свойств ионно-звуковых солитонов разрежения воспользуемся одномерной гидродинамической моделью, предложенной в работе [30]. Будем считать, что плазма содержит популяцию холодных положительно заряженных ионов и две электронные популяции с разной температурой. Также будем полагать плазму бесконечной и бесстолкновительной, магнитное поле – равным нулю. Соответствующая система нормированных гидродинамических уравнений имеет вид [30]

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

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

$$N_e = N_{ec} + N_{eh} = a \exp\left(\frac{\Phi}{a+b\beta}\right) + b \exp\left(\frac{\beta\Phi}{a+b\beta}\right), \quad (3)$$

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

Здесь v_i – ионная скорость, нормированная на скорость ионного звука $C_s = \sqrt{T_{\text{eff}}/m_i}$ (соответствующий вывод приведен в Приложении); $T_{\text{eff}} = T_{ec}T_{eh}/(aT_{eh} + bT_{ec})$ – эффективная электронная температура; T_{ec} , T_{eh} – температура холодных и горячих электронов; a , b – доли холодных и горячих электронов соответственно, причем $a + b = 1$ из условия квазинейтральности; m_i – масса иона; $\Phi = e\varphi/T_{\text{eff}}$ – нормированный потенциал, e – элементарный заряд; N_i , N_e – концентрации ионов и электронов соответственно с нормировкой на невозмущенную ионную концентрацию $n_0 = n_{0i}$; электронная концентрация N_e является суммой концентраций холодных и горячих электронов $N_{ec} + N_{eh}$; $\beta = T_{ec}/T_{eh}$. 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 x нормирована на радиус Дебая $\lambda_D = \sqrt{T_{\text{eff}}/4\pi e^2 n_0}$. Рассматриваемая модель является частным случаем модели [30] при $T_i = 0$. Это значит, что в отличие от [30] мы будем считать ионы холодными, чтобы уменьшить число параметров при расчетах. Отметим, что полученные результаты могут быть обобщены на случай теплых ионов $T_i \neq 0$.

По аналогии с [30] воспользуемся методом псевдопотенциала Сагдеева для анализа системы (1)–(4). Для поиска стационарных солитонных решений сделаем переход в движущуюся вместе с волной систему координат, введя новую переменную $\xi = x - Mt$, где $M = V/C_s$ – число Маха, V – скорость солитона. Тогда можно выразить нормированную ионную концентрацию в простом виде [19]

$$N_i(\Phi) = \frac{M}{\sqrt{M^2 - 2\Phi}}. \quad (5)$$

Далее систему уравнений (1)–(4) можно свести к единственному уравнению Пуассона

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} = a \exp\left(\frac{\Phi}{a+b\beta}\right) + b \exp\left(\frac{\beta\Phi}{a+b\beta}\right) - \frac{M}{\sqrt{M^2 - 2\Phi}}. \quad (6)$$

Уравнение (6) описывает профиль потенциала ионно-звукового солитона и является обычным дифференциальным уравнением, что упрощает его анализ. Оно также является автономным и допускает понижение степени путем однократного интегрирования по Φ :

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{d\Phi}{d\xi}\right)^2 = U(\Phi), \quad (7)$$

где $U(\Phi)$ – функция псевдопотенциала Сагдеева. При учете граничного условия $d\Phi/d\xi = 0$ при $\xi = 0$ получим [30]

$$U(\Phi) = (a+b\beta) \left[a \left(1 - e^{\frac{\Phi}{a+b\beta}} \right) + \frac{b}{\beta} \left(1 - e^{\frac{\beta\Phi}{a+b\beta}} \right) \right] - \left(M\sqrt{M^2 - 2\Phi} - M^2 \right). \quad (8)$$

Решение (8) совместно с (7) выражает профиль потенциала линейных и нелинейных ионно-звуковых волн $\Phi(\xi)$, в том числе представляющих интерес солитонов. Ненулевые алгебраические корни (8) дают амплитуду солитонов. В случае произвольной амплитуды уравнение (8) требует численного решения. Для поиска профиля солитонов можно также численно решать исходное уравнение (6). Свойства со-

литонных решений подробно описаны в [30]. В частности, ионно-звуковые солитоны являются сверхзвуковыми ($M > 1$), с ростом M также растет амплитуда солитонов.

На рис. 1 представлены графики $U(\Phi)$ и соответствующие профили ионно-звукового солитона для разных значений плазменных параметров a , b , β и при разной скорости солитонов M . Результаты получены численным решением уравнения (6).

Как видно из рис. 1, в рассматриваемой модели различным параметрам соответствуют как солитоны сжатия ($\Phi > 0$), так и солитоны разрежения ($\Phi < 0$). Кроме того, могут реализовываться структуры типа двойного слоя [30], которым соответствует зависимость $U(\Phi)$ с дополнительным локальным максимумом в отрицательной области ($\Phi_{DL} < 0$) и выполняются следующие условия: $U(\Phi) = 0$, $dU(\Phi)/d\Phi = 0$ при $\Phi = \Phi_{DL}$. Такая структура реализуется, например, при $\beta = 0.025$, $a = 0.15$, $b = 0.85$, $M = 1.557$. Далее будем рассматривать только свойства солитонов, анализ двойных слоев является темой отдельной работы. Амплитуда всех типов солитонов рас-

тет с ростом скорости. Интерес также представляют профили концентраций N_i , N_e , ионной гидродинамической скорости v_i и плотности ионного тока J_i . Для концентраций можно использовать выражения (3) и (5). Для выражения ионной скорости и плотности ионного тока в фиксированной системе координат будем использовать выражения, полученные в работе [8]:

$$v_i = M \left(1 - \frac{1}{N_i} \right) = M \left(1 - \frac{\sqrt{M^2 - 2\Phi}}{M} \right), \quad (9)$$

$$J_i = M(N_i - 1) = M \left(\frac{M}{\sqrt{M^2 - 2\Phi}} - 1 \right). \quad (10)$$

На рис. 2 приведены профили указанных величин. Профили $N_i - 1$, $N_e - 1$, v_i , J_i солитонов разрежения имеют отрицательную полярность в отличие от солитонов сжатия. Отрицательный профиль ионной скорости указывает на то, что ионы в окрестности солитона разрежения движутся в направлении, противоположном направлению движения волны. Стоит напомнить, ионно-звуковые солитоны сжатия переносят ионы в на-

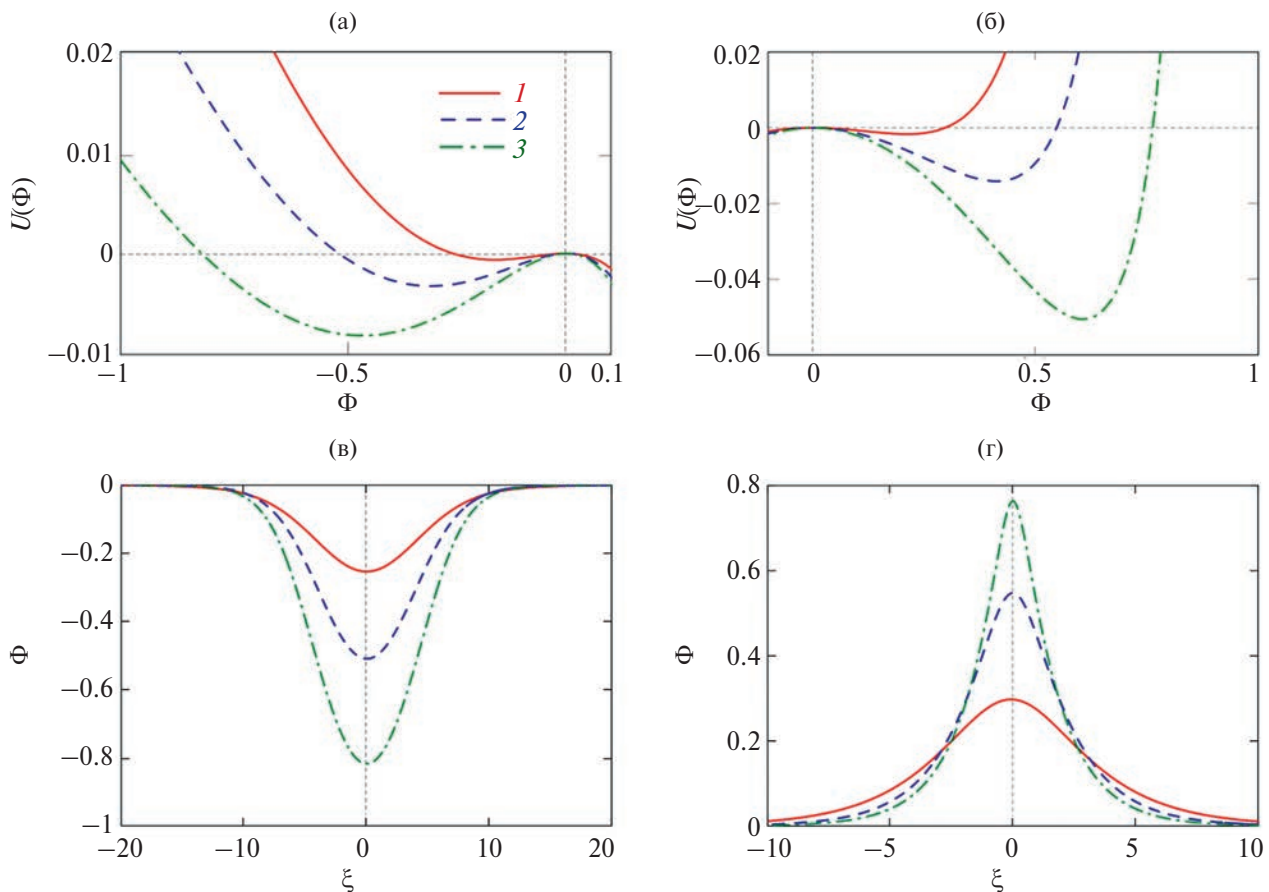


Рис. 1. Параметры ионно-звуковых солитонов при значениях числа Маха: 1 – $M = 1.1$, 2 – 1.2 , 3 – 1.3 ; (а), (б) – псевдопотенциал Сагдеева; (в), (г) – профили потенциала для $\beta = 0.025$; солитоны разрежения при $\xi < 0$, $a = 0.15$, $b = 0.85$; солитоны сжатия при $\xi > 0$, $a = 0.85$, $b = 0.15$.

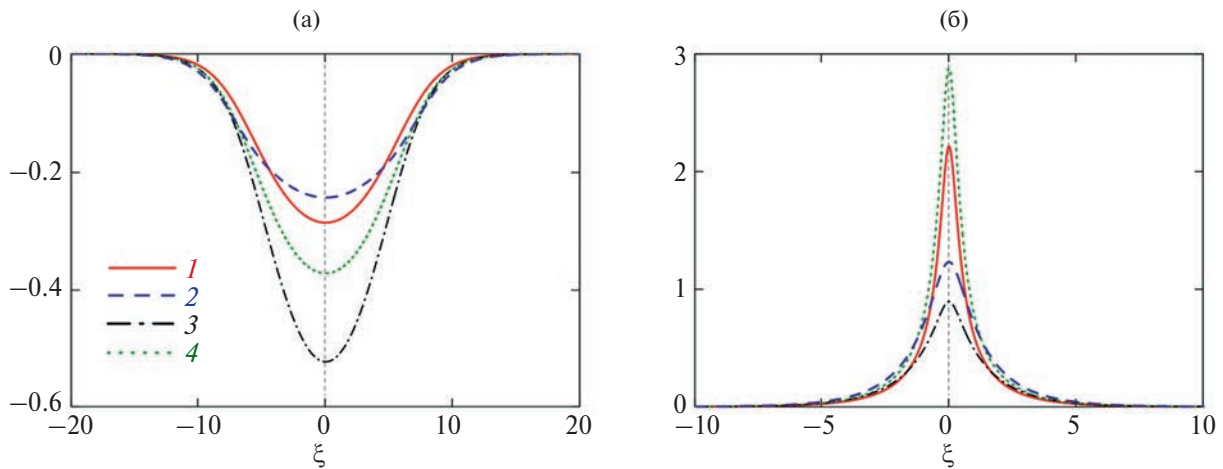


Рис. 2. Профили ионно-звуковых солитонов при $\beta = 0.025, M = 1.3$: (а) – солитон разрежения при $a = 0.15, b = 0.85$; (б) – солитон сжатия при $a = 0.85, b = 0.15$; 1 – $N_i - 1$, 2 – $N_e - 1$, 3 – v_i , 4 – J_i .

правлении своего движения [8]. Импульс ионного тока, индуцированного солитоном разрежения, также имеет отрицательную полярность в отличие от солитона сжатия [8].

Как известно, в пределе малых амплитуд все рассмотренные профили ионно-звукового солитона сжатия совпадают. Это следует из свойств уравнения Кортевега–де Вриза (КдВ) [34, 35]. Для солитонов разрежения действует та же закономерность в отношении профилей – они совпадают при $\Phi \rightarrow 0$. Действительно, разложение выражений (3), (5), (9) и (10) по Φ в ряд Тейлора до линейных членов дает соответственно

$$N_e \approx \Phi + 1, N_i \approx \frac{\Phi}{M^2} + 1, v_i \approx J_i \approx \frac{\Phi}{M} \text{ при } \Phi \rightarrow 0.$$

Учитывая также, что $M \rightarrow 1$ при $\Phi \rightarrow 0$, можно окончательно получить

$$(N_e - 1) \approx (N_i - 1) \approx v_i \approx J_i \approx \Phi \text{ при } \Phi \rightarrow 0. \quad (11)$$

Найдем выражение для указанных профилей в приближении малых амплитуд. Для этого достаточно найти любой из профилей, например профиль $\Phi(\xi)$. Воспользуемся рассуждениями, изложенными в [8]. Разложение псевдопотенциала Сагдеева (8) в ряд по Φ до третьей степени дает

$$U(\Phi) \approx A_2 \Phi^2 + A_3 \Phi^3, \quad (12)$$

$$\text{где } A_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M^2} - 1 \right), \quad A_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M^4} - \frac{a + b\beta^2}{3(a + b\beta)^2} \right),$$

$A_0 = A_1 = 0$. Подставляя (12) в (7) и интегрируя с учетом $\Phi(\xi) \rightarrow 0$ при $\xi \rightarrow 0$, можно выразить профиль потенциала в аналитическом виде [22]

$$\Phi(\xi) \approx \Phi_0 \operatorname{sech}^2 \left(\sqrt{\frac{-A_2}{2}} \xi \right), \quad (13)$$

или

$$\Phi(x, t) \approx \Phi_0 \operatorname{sech}^2 \left(\sqrt{\frac{-A_2}{2}} (x - Mt) \right),$$

где $\Phi_0 = -A_2/A_3$ – амплитуда солитона. В соответствии с (11) все профили, представленные на рис. 2, в пределе малых амплитуд описываются формулой (13).

Влияние ионно-звуковых солитонов сжатия на ионные токи рассмотрено в работах [6, 8, 10, 11].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как отмечено выше, солитоны разрежения должны перемещать ионную популяцию назад (против своего движения) на конечное расстояние. Это следует из отрицательности ионной скорости в окрестности солитона (рис. 2). Найдем зависимость смещения ионов от амплитуды солитона. Различные методы ее поиска представлены в работе [11], здесь ограничимся формулой

$$\Delta X = Q_i = \int_{-\infty}^{\infty} J_i(0, t) dt, \quad (14)$$

где ΔX – дистанция переноса ионов; Q_i – нормированный электрический заряд, переносимый солитоном через единичную поверхность, перпендикулярную движению волны. Выражение для $J_i(x, t)$ можно получить, если подставить формулу (13) в формулу (10). Оно будет справедливым для малых амплитуд. Для произвольных амплитуд необходимо пользоваться численными расчетами. Формула (14) выражает простую пропорциональность между переносимым солитоном электрическим зарядом (учитываются только ионы) и дистанцией смещения фоновых ионов плазмы под действием солитона. В безразмерном виде эти величины совпадают (деталь-

ный вывод см. в [11]). Учитывая (11), для малых амплитуд выражение (14) можно переписать в следующем виде:

$$\Delta X = Q_i = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(0, t) dt. \quad (15)$$

Подставляя (13) в (15) и интегрируя, в случае малых амплитуд получим

$$\Delta X = \frac{2\sqrt{-2A_2}}{A_3}. \quad (16)$$

Как видно, ΔX зависит от параметров A_2 , A_3 , а следовательно, от параметра M и от амплитуды солитона. На рис. 3 представлены зависимости $\Delta X(\Phi_0)$, выражающие зависимость дистанции переноса ионов ионно-звуковым солитоном разрежения от его амплитуды. Из рис. 3 видно, что солитоны разрежения сдвигают всю ионную популяцию на расстояние более $10\lambda_D$, что ощутимо больше, чем в случае с солитонами сжатия [11]. По-видимому, это связано с аномальным ростом ширины ионно-звуковых солитонов разрежения при росте амплитуды. Также видно, что в области малых амплитуд аналитические результаты хорошо согласуются с численными (см. вставку на рис. 3). При этом зависимости $\Delta X(\Phi)$ для ионно-звуковых солитонов разрежения и солитонов сжатия (см. [11]) имеют сходный характер.

В заключение найдем асимптотику $\Delta X(\Phi_0)$ при $\Phi \rightarrow 0$. В работе [11] с использованием уравнения КдВ было показано, что $\Delta X(\Phi_0) \sim \sqrt{\Phi_0}$ при $\Phi \rightarrow 0$. Такая асимптотика указывает на то, что величина одностороннего переноса ионов

(и, следовательно, электрического заряда) очень медленно уменьшается с уменьшением амплитуды солитона. Как следствие, солитонным переносом вещества нельзя пренебрегать даже при малых амплитудах солитона (в отличие от периодических волн, которые переносят вещество по механизму дрейфа Стокса). Таким образом, перенос вещества является фундаментальным (неотъемлемым) свойством солитонов сжатия [11]. Для ионно-звуковых солитонов разрежения в рамках рассмотренной модели получается такая же асимптотика. Действительно, разложение по параметру M правой части (16) в ряд Тейлора в окрестности $M = 1$ дает

$$\Delta X \approx -\frac{12\sqrt{2M}(a+b\beta)^2}{a+b\beta^2-3(a+b\beta)^2}$$

или $\Delta X \sim \sqrt{M}$. Такое же разложение правой части выражения $\Phi_0 = -A_2/A_3$ из формулы (13) дает

$$\Phi_0 \approx \frac{6M(a+b\beta)^2}{a+b\beta^2-3(a+b\beta)^2}$$

или $\Phi_0 \sim M$. Следовательно, $\Delta X \sim \sqrt{\Phi_0}$ или

$$\Delta X = \left[-\frac{12(a+b\beta)}{\sqrt{3}\sqrt{a+b\beta^2-3(a+b\beta)^2}} \right] \sqrt{\Phi_0} \quad (17)$$

при $\Phi_0 \rightarrow 0$.

Асимптотика (17) отображена на рис. 3 кривой 3. Следует напомнить, что перенос вещества, индуцированный периодическими волнами по механизму дрейфа Стокса, имеет асимптотику $\Delta X \sim \Phi_0^2$ [36, 37]. Следовательно, перенос вещества периодической волной быстро (квадратично) затухает с уменьшением амплитуды волны. Для периодических волн малой амплитуды (в линейном приближении) переносом можно пренебречь, что согласуется с традиционным определением понятия «волна». Для солитонов разрежения (как и для солитонов сжатия [11]) дистанция переноса ионов значительно медленнее уменьшается с уменьшением амплитуды и должна учитываться всегда.

Стоит отметить, что солитоны разрежения могут существовать в плазменных конфигурациях, отличных от рассмотренной здесь (см., например, [38–41]). Их анализ является предметом будущих работ. Также интерес представляет влияние на процессы солитонного переноса таких факторов, как диссипация, цилиндрическая и сферическая геометрия и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках одномерной бесстолкновительной гидродинамической модели трехкомпонентной

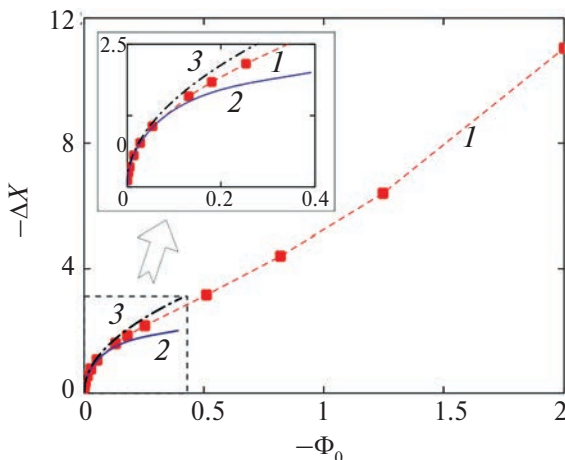


Рис. 3. Зависимость дистанции переноса ионов ионно-звуковым солитоном разрежения от его амплитуды при $\beta = 0.025$, $a = 0.15$, $b = 0.85$; параметр M варьировался от 1 до 1.5; 1 – численный расчет по (14) с учетом (10), 2 – расчет по (16) при $\Phi_0 = -A_2/A_3$, 3 – асимптотика (17).

плазмы показано, что ионно-звуковые солитоны разрежения осуществляют однонаправленный перенос ионов. Направление переноса противоположно направлению движения волны. Дистанция переноса ионов плазменного фона может достигать величины $10\lambda_D$ и более на один солитон. Перенос ионов проявляется в возникновении ионных токов, которые имеют форму импульса отрицательной полярности. Такие токи получили название солитонных токов [8]. Основные свойства солитонных токов рассчитаны как численно, так и аналитически в приближении малых амплитуд. Получена зависимость дистанции переноса ионов от амплитуды солитонов, также представлена ее асимптотика при уменьшении амплитуды солитона. Показано, что перенос вещества (заряда) ионно-звуковым солитоном разрежения является его неотъемлемым (фундаментальным) свойством.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Найдем линейные решения для ионно-звуковых волн, для этого перепишем систему (1)–(4) в размерном виде:

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial v_i}{\partial x} = -\frac{e}{m_i} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (18)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial n_i v_i}{\partial x} = 0, \quad (19)$$

$$n_e = n_{ec} + n_{eh} = an_0 \exp\left(\frac{e\phi}{T_{ec}}\right) + bn_0 \exp\left(\frac{e\phi}{T_{eh}}\right), \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 4\pi e(n_e - n_i). \quad (21)$$

Для линеаризации системы положим, что величины v_i , n_e , n_i , ϕ могут быть записаны в виде $\psi = \psi_0 + \psi_1$, где ψ_0 – невозмущенное значение величины, а $\psi_1 = \hat{\psi}_1 \exp(-i\omega t + ikx)$ – малая гармоническая добавка с амплитудой $\hat{\psi}_1$. Причем $v_{0i} = 0$, $\phi_0 = 0$, $n_{0i} = n_{0e} = n_0$. Далее, пренебрегая членами второго и более высоких порядков, исходную систему (18)–(21) можно переписать в виде

$$\frac{\partial v_{1i}}{\partial t} = -\frac{e}{m_i} \frac{\partial \phi_1}{\partial x}, \quad (22)$$

$$\frac{\partial n_{1i}}{\partial t} + n_0 \frac{\partial v_{1i}}{\partial x} = 0, \quad (23)$$

$$n_{1e} = n_0 \left(a \frac{e\phi_1}{T_{ec}} + b \frac{e\phi_1}{T_{eh}} \right), \quad (24)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = -4\pi e(n_{1i} - n_{1e}). \quad (25)$$

Введя эффективную температуру $T_{\text{eff}} = T_{ec} T_{eh} / (a T_{eh} + b T_{ec})$, выражение (24) можно записать следующим образом:

$$n_{1e} = n_0 \frac{e\phi_1}{T_{\text{eff}}}. \quad (26)$$

Далее умножим выражение (22) на $-n_0$ и продифференцируем по x , а (23) продифференцируем по t . В результате сложения полученных выражений получим

$$\frac{\partial^2 n_{1i}}{\partial t^2} = \frac{n_{0i} e}{m_i} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2}. \quad (27)$$

Комбинируя (25)–(27) и учитывая, что $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$, $\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow ik$, получим стандартное дисперсионное соотношение для ионно-звуковых волн:

$$\omega^2 = \frac{k^2}{1 + k^2 \lambda_{De}^2} \frac{T_{\text{eff}}}{m_i},$$

где $\lambda_{De} = \sqrt{T_{\text{eff}} / 4\pi e^2 n_0}$ – радиус Дебая, $\omega_{pi} = \sqrt{4\pi e^2 n_0 / m_i}$ – ионная плазменная частота. В длинноволновом пределе при $k \rightarrow 0$ можно получить $\omega = \sqrt{\frac{T_{\text{eff}}}{m_i}} k$ или $\frac{\omega}{k} = C_s$, где $C_s = \sqrt{\frac{T_{\text{eff}}}{m_i}}$ – ионно-звуковая скорость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lonngren K.E. Soliton in Action / Ed. Lonngren K., Scott A. N.Y.:Academic, 1978.
2. Карпман В.И. Теория возмущений для солитонов // ЖЭТФ. 1977. Т. 73.С. 532.
3. Newell A.C. Solitons in Mathematics and Physics. Philadelphia:SIAM, 1985.
4. Абловиц М., Сигур Х. Солитоны и метод обратной задачи. М.: Мир, 1987. 480 с.
5. Herman R.L. A Direct Approach to Studying Soliton Perturbations // J. Phys. A. 1990. V. 23. P. 2327.
6. Трухачев Ф.М., Томов А.В. Электрические токи в плазме, индуцированные солитонами // Космические исследования. 2016. Т. 54. № 5. С. 377.
7. Петров О.Ф., Трухачев Ф.М., Васильев М.М., Герасименко Н.В. Крупномасштабный перенос заряженных макрочастиц, индуцированный пыле-акустическими солитонами // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. № 6. С. 1012.
8. Трухачев Ф.М., Васильев М.М., Петров О.Ф. Солитонные токи (обзор) // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 563.
9. Dubinov 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.

10. *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.
11. *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.
12. *Дубинов А.Е., Кумаев И.Н.* Пылевые потоки в нелинейных пыле-акустических волнах в плазме // *ТВТ*. 2023. Т. 61. № 1.С. 11.
13. *Bounds S.R., Pfaff R.F., Knowlton S.F. et al.* Solitary Potential Structures Associated with Ion and Electron Beams near 1 RE Altitude // *J. Geophys. Res.* 1999. V.104. P. 28709.
14. *Pickett J.S., Kahler S.W., Li-Jen Chen et al.* Solitary Waves Observed in the Auroral Zone: the Cluster Multi-spacecraft Perspective // *Nonlinear Processes in Geophysics*. 2004. V.11. P.183.
15. *Tagare S., Singh S., Reddy R., Lakhina G.* Electron Acoustic Solitons in the Earth's Magnetotail // *Nonlinear Processes in Geophysics*. 2004. V. 11. P. 215.
16. *Lakhina G.S., Singh S., Rubia R., Devanandhan S.* Electrostatic Solitary Structures in Space Plasmas: Soliton Perspective // *Plasma*. 2021. V. 4. P. 681.
17. *Алешин И.М., Перегудов Д.В.* Некоторые новые свойства сильно нелинейного ионного звука // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2000. № 1. С. 8.
18. *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.
19. *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.
20. *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.
21. *Трухачев Ф.М., Васильев М.М., Петров О.Ф., Могилевский М.М., Чугунин Д.В.* Влияние ионно-звуковых солитонов на функции распределения по энергиям для холодных ионов в двухкомпонентной плазме // *ТВТ*. 2024. Т. 62. № 5. С.661.
22. *Сагдеев Р.З.* Коллективные процессы и ударные волны в разреженной плазме // *Вопросы теории плазмы*. 1964. Вып. 4. С. 20.
23. *Tran M.Q.* Ion Acoustic Solitons in a Plasma: A Review of their Experimental Properties and Related Theories // *Phys. Scr.* 1979. V. 20. P. 317.
24. *Goswami B.N., Buti B.* Ion Acoustic Solitary Waves in a Two-electron-temperature Plasma // *Phys. Lett. A*. 1976. V. 57. P. 149.
25. *Buti B.* Ion-acoustic Holes in a Two-electron-temperature Plasma // *Phys. Lett. A*. 1980.V. 76. P. 251.
26. *Nishihara K., Tajiri M.* Rarefaction Ion Acoustic Solitons in Two-Electron-Temperature Plasma // *J. Phys. Sot. Japan*. 1981. V. 50. P. 4047.
27. *Dasand S.S., Buti B.* Effect of Hot Ions on Ion Acoustic Solitons and Holes // *Phys. Lett. A*. 1981.V. 81. P. 347.
28. *Nishida Y.,Nagasawa T.* Excitation of Ion-acoustic Rarefactive Solitons in a Two-electron-temperature Plasma // *Phys. Fluids*. 1986.V. 29.P. 345.
29. *Sayal V.K., Sharrna S.R.* Electron Kinetic Effects on an Ion-acoustic Rarefactive Soliton in a Two-electron Temperature Plasma // *Phys. Lett. A*. 1990. V. 151. P. 72.
30. *Ghosh S.S., Ghosh K.K., Sekar Lyender A.N.* Large Mach Number Ion Acoustic RarefactiveSolitary Waves for a Two Electron Temperature Warm Ion Plasma // *Phys. Plasmas*. 1996. V. 3. P. 3939.
31. *Ghosh S.S., Lakhina G.S.* Anomalous Width Variation of Rarefactive Ion Acoustic Solitary Waves in the Context of Auroral Plasmas // *Nonlinear Processes in Geophysics*. 2004.V. 11. P. 219.
32. *Sayal V.K., Yadav L.L., Sharma S.R.* Study of Ion-acoustic Rarefactive Soliton in a Two-electron Temperature Plasma // *Phys. Scr.* 2006.V. 47. № 4. P. 576.
33. *Yu M.Y., Luo H.* A Note on the Multispecies Model for Identical Particles // *Phys. Plasmas*. 2008. V. 15. P. 024504.
34. *Korteweg D.J., de Vries G.* On the Change of Form of Long Waves Advancing in a Rectangular Canal, and on a New Type of Long Stationary Waves // *Phil. Mag. (ser. 5)*. 1895. V. 39. P. 422.
35. *Washimi H., Taniuti T.* Propagation of Ion-acoustic Solitary Waves of Small Amplitude // *Phys. Rev. Lett.* 1966. V. 17. P. 996.
36. *Stokes G.G.* On the Theory of Oscillatory Waves // *Trans. Camb. Philos. Soc.* 1847. V. 8. P. 441.
37. *Falkovich G.* Fluid Mechanics (A short Course for Physicists). Cambridge University Press, 2011. 171 p.
38. *Popel S.I., Yu M.Y.* Ion Acoustic Solitons in Impurity-Containing Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 1995. V. 35. №2.P. 103.
39. *Losseva T.V., Popel S.I., Golub'A.P., Shukla P.K.* Evolution of Weakly-Dissipative Hybrid Dust Ion-Acoustic Solitons in Complex Plasmas // *Phys. Plasmas*. 2009.V.16(9). P. 09370.
40. *Лосева Т.В., Попель С.И., Голубь А.П.* Ионно-звуковые солитоны в пылевой плазме // *Физика плазмы*. 2012. Т.38. № 9.С. 792.
41. *Ur-Rehman H., Mahmood S., Ur-Rehman A.* Compressive and Rarefactive Ion Acoustic Solitons in a Magnetized Two-ion Component Plasma // *Phys. Scr.* 2014. V. 89. P. 105605.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЗДУХА, ИОНИЗОВАННОГО γ -ИМПУЛЬСОМ

© 2024 г. Б. Г. Птицын, Е. И. Фомичева*, В. Д. Селемир

Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики
Российского федерального ядерного центра, г. Саров, Россия

*E-mail: len10457742@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Рассмотрены процессы, определяющие динамику радиационно наведенной электропроводности в воздухе. Проведены оценки влияния приэлектродных слоев объемного заряда на точность измерения напряженности электрического поля в ионизационной камере. Показано, что ошибка измерений по данной методике не превышает 12%. Исследовались электрофизические характеристики сухого и влажного воздуха с помощью трехэлектродной ионизационной камеры при воздействии жесткого гамма-излучения с энергией квантов 1.5 МэВ в широком диапазоне давлений, влажности воздуха, напряженности приложенного электрического поля и поглощенной дозы излучения. Представлены результаты исследования радиационно наведенной электропроводности, частоты прилипания электронов, их дрейфовой скорости в сухом и влажном воздухе при отношении напряженности электрического поля к концентрации молекул, образующих воздушную среду, E/N от 0.3 до 75 Тд.

DOI: 10.31857/S0040364424060025

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшими характеристиками газов, определяющими их электрические свойства за время менее одной микросекунды, являются электропроводность и частота прилипания электронов к нейтральным молекулам. В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных изучению этих величин [1–10]. Все они получены в ограниченном диапазоне значений E/N , достоверные сведения существуют лишь для $E/N > 100$ Тд. Однако, например, для определения времени релаксации плазмы высокого давления требуются знания электропроводности и коэффициентов прилипания при $E/N < 100$ Тд.

В настоящей работе исследовались электрофизические характеристики сухого и влажного воздуха с помощью трехэлектродной ионизационной камеры при воздействии жесткого гамма-излучения с энергией квантов 1.5 МэВ в широком диапазоне давлений, влажности воздуха, напряженности приложенного электрического поля и поглощенной дозы излучения. Данный способ был избран, потому что он обеспечивает создание однородно ионизированного воздуха по всему исследуемому объему, что исключает необходимость учета диффузии заряженных частиц из одной ча-

сти газоразрядной камеры в другую. Измерения производились при давлениях 10–760 Торр.

Данный способ является хорошим дополнением к ранее разработанным методикам, позволяя получить надежные данные для малых значений E/N . Постановка эксперимента, конструкция измерительной (ионизационной) камеры, методики измерений проводимости воздуха и поглощенной дозы излучения подробно описаны в [1]. Представлены результаты исследования радиационно наведенной электропроводности, частоты прилипания электронов, их дрейфовой скорости в сухом и влажном воздухе при E/N от 0.3 до 75 Тд.

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ВОЗДУХА

Кинетика электронов облученного воздуха

Концентрация электронов проводимости в воздухе, подвергаемом облучению, описывается уравнением [2]

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = q(t) + (v_{\text{ion}} - v_{\text{at}}^{(2)} - v_{\text{at}}^{(3)})n_e - n_e \sum_i \alpha_{ei} n_+^i, \quad (1)$$

где $q(t)$ — скорость ионизации внешним источником; v_{ion} — частота ионизации электронным

ударом; $v_{at}^{(2)}$, $v_{at}^{(3)}$ — частота двух- и трехчастичного прилипания электронов; α_{ei} — коэффициент диссоциативной рекомбинации; n_+^i — концентрация положительных ионов сорта i . Скорость ионизации можно представить через мощность поглощенной дозы излучения

$$q(t) = \rho_0 Q_{ci} \dot{D} = 1.97 \times 10^{15} \left(\frac{p}{p_0} \right) \frac{\partial D}{\partial t},$$

где $\rho_0 = 1.225 \text{ кг/м}^3$ — плотность воздуха при нормальных условиях; $Q_{ci} = 1.61 \times 10^{15} \text{ пар/(кг Р)}$; \dot{D} — мощность поглощенной дозы излучения в воздухе, Р/с; p — давление облучаемого воздуха, $p_0 = 760 \text{ Торр}$. Рассмотрим коэффициенты, входящие в уравнение (1).

Частота прилипания. Для плазмы воздуха существенны процессы трехчастичного прилипания электронов к молекулам кислорода с образованием устойчивых ионов O_2^- : $e + O_2 \rightarrow O_2^- + M$, где M — нейтральная молекула кислорода или азота, и двухчастичного прилипания электронов к молекулам кислорода с образованием неустойчивых отрицательных ионов O^- : $e + O_2 \rightarrow O^- + O$. Зависимость частоты трехчастичного прилипания $v_{at}^{(3)}$ от напряженности электрического поля можно интерполировать формулой [3]

$$v_{at}^{(3)} = \frac{8.19 \times 10^4 p}{\sqrt{0.351 + 2.53 \times 10^{-2} E/p}}, \quad (2)$$

где E — напряженность электрического поля, В/м.

При больших напряженностях электрического поля или низких давлениях, когда отношение приложенного электрического поля к давлению воздуха $E/p > 2530 \text{ В/(м Торр)}$, доминирующим является процесс двухчастичного прилипания с образованием отрицательных ионов O_2^- . Частота этого процесса сильно зависит от отношения E/p и задается формулой [3]

$$v_{at}^{(2)} = 4 \times 10^5 p \exp\{-2750 p/E\}. \quad (3)$$

Объединив (2) и (3), получим формулу для частоты прилипания с учетом двух- и трехчастичного прилипания $v_{at} = v_{at}^{(2)} + v_{at}^{(3)}$:

$$v_{at} = \frac{8.19 \times 10^4 p}{\sqrt{0.351 + 2.53 \times 10^{-2} E/p}} + 4 \times 10^5 p \exp\{-2750 p/E\}. \quad (4)$$

Частота ионизации. Частоту ионизации можно связать с дрейфовой скоростью электронов ϑ_{dr} через таунсендовский коэффициент α_T : $v_{ion} = \alpha_T \vartheta_{dr}$. Величина α_T является функцией E/p . В качестве интерполирующих принимаем следующие зависимости:

$$\alpha_T = \begin{cases} 1.17 \times 10^{-6} p \left(\frac{E}{p} - 3220 \right)^2 & \text{при } 4000 < \frac{E}{p} < 14000, \\ 1500 p \exp\left(-36500 \frac{p}{E}\right) & \text{при } 10000 < \frac{E}{p} < 80000. \end{cases}$$

В проведенных экспериментах отношение E/p при $E = 25 \text{ кВ/м}$ и $p = 10 \text{ Торр}$ достигло значения $2.5 \times 10^3 \text{ В/(м Торр)}$. При этом ионизация не существенна, поскольку частота прилипания значительно больше частоты ионизации:

$$v_{at} \gg v_{ion}. \quad (5)$$

Частота отлипания. Коэффициент отлипания Θ электронов от ионов O^- зависит от напряженности электрического поля следующим образом [4]: $\Theta = 6 \times 10^4 p \exp\{-28300 p/E\}$, м^{-1} . Частота этого процесса связана с дрейфовой скоростью иона O^- формулой $v_{dis} = \Theta \vartheta_{dr}^{O^-}$.

Скорость дрейфа иона O^- оценивается по его подвижности, определяемой по закону Бланка, однако отсутствие данных о подвижности ионов O^- в азоте не позволяет применять эту точную формулу. Поэтому используем оценку подвижности иона O^- в кислороде атмосферного давления [5]: $K = 3.38 \times 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В с})$.

Таким образом, подвижность ионов O^- в воздухе определяется по формуле $K = 3.38 \times 10^{-4} \times p_0/p = 0.2569/p$. Коэффициент отлипания электронов от ионов O^- в воздухе будет максимальным при максимальной напряженности электрического поля и минимальном давлении газа. В данной работе в экспериментах реализовано $E = 25 \text{ кВ/м}$ и $p = 10 \text{ Торр}$. При этом

$$\Theta = 6 \times 10^4 \times 10 \exp\left\{-28300 \frac{10}{25 \times 10^3}\right\} = 7.3 \text{ м}^{-1},$$

$$\vartheta_{dr} = KE = 640 \text{ м/с},$$

$$v_{dis} = \Theta \vartheta_{dr}^{O^-} = 7.3 \times 640 = 4.7 \times 10^3 \text{ с}^{-1}.$$

Следовательно,

$$v_{dis} \ll v_{at}. \quad (6)$$

Полагая частоту диссоциативной электрон-ионной рекомбинации [5] $\alpha_{ei} = 4 \times 10^{-12} \text{ м}^3/\text{с}$, получаем, что в проведенных экспериментах

$$v_{at} n_e \gg \alpha_{ei} n_e n_+^i. \quad (7)$$

С учетом соотношений (5)–(7) выражение (1) примет вид

$$\frac{dn_e}{dt} = q(t) - v_{at} n_e.$$

Кинетика ионов облученного воздуха

Уравнения, описывающие концентрацию отрицательных ионов ионизированного сухого воздуха, имеют вид

$$\frac{\partial n_-^{(1)}}{\partial t} = v_{at}^{(1)} n_e - v_{dis} n_e - \xi U_-^{(1)} n_-^{(1)} - n_-^{(1)} \sum_i \varepsilon_{ij} n_+^i,$$

$$\frac{\partial n_-^{(2)}}{\partial t} = v_{at}^{(2)} n_e + \xi U_-^{(2)} n_-^{(2)} - n_-^{(2)} \sum_i \varepsilon_{ij} n_+^i,$$

где $n_-^{(1)}$ — концентрация ионов O^- ; $n_-^{(2)}$ — концентрация ионов O_2^- ; $v_{at}^{(1)}$ — частота прилипания электронов к молекуле O_2 с образованием иона O^- ; $v_{at}^{(2)}$ — частота прилипания электронов к молекуле кислорода с образованием иона O_2^- ; v_{dis} — частота отлипания электронов от ионов O^- ; ξ — коэффициент переноса заряда от иона O^- к молекуле O_2 с образованием иона O_2^- ; $U_-^{(1)}$, $U_-^{(2)}$ — скорости дрейфа ионов; ε_{ij} — коэффициент ион-ионной рекомбинации.

Полагая коэффициент ион-ионной рекомбинации $\varepsilon_{ij} = 2.2 \times 10^{-12} \text{ м}^3/\text{с}$ [5], а также учитывая тот факт, что перенос заряда от отрицательных ионов O^- к молекулам кислорода не изменяет числа отрицательных ионов, можно записать уравнение изменения концентрации отрицательных ионов: $dn_-/dt = v_{at} n_e - n_- n_+ \varepsilon_{ij}$. Если пренебречь процессами ион-ионной рекомбинации и отлипания, то уравнение, описывающее концентрацию отрицательных ионов, можно значительно упростить: $dn_-/dt = v_{at} n_e$. Аналогично, можно записать уравнение для концентрации положительных ионов: $dn_+/dt = q(t)$. Следовательно, упрощенная система уравнений, описывающая концентрации носителей зарядов в воздухе, облученном гамма-импульсом с мощностью дозы излучения $\dot{D}(t)$, имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dn_e}{dt} = A p \dot{D}(t) - v_{at} n_e, \\ \frac{dn_+}{dt} = A p \dot{D}(t), \\ \frac{dn_-}{dt} = v_{at} n_e, \end{cases} \quad (8)$$

где $A = 2.59 \times 10^{12} \text{ м}^{-3} (\text{Торр Р})^{-1}$.

Подставив в систему уравнений (8) зависимость $\dot{D}(t)$ в виде [1] $\dot{D}(t) = (D\omega/2) \sin \omega t$, где D — поглощенная воздухом доза радиации, $\omega = 1.57 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, получаем

$$\begin{cases} \frac{dn_e}{dt} = \alpha D \omega p \sin \omega t - v_{at} n_e, \\ \frac{dn_+}{dt} = \alpha D \omega p \sin \omega t, \\ \frac{dn_-}{dt} = v_{at} n_e, \end{cases} \quad (9)$$

где $\alpha = 1.3 \times 10^{12} \text{ м}^{-3} (\text{Торр Р})^{-1}$.

Решение системы уравнений (9) с начальными условиями $n_e(t=0) = 0$, $n_+(t=0) = 0$, $n_-(t=0) = 0$ имеет вид

$$\begin{aligned} n_e(t) &= \alpha \omega p D e^{-v_{at} t} \left[\frac{\omega}{\omega^2 + v_{at}^2} + \frac{v_{at} \sin \omega t - \omega \cos \omega t}{\omega^2 + v_{at}^2} e^{v_{at} t} \right] \\ &\quad \text{при } 0 \leq t \leq \tau_p, \\ n_e(t - \tau_p) &= n_e(t = \tau_p) e^{-v_{at} t}, \\ n_+(t) &= \alpha p D (1 - \cos \omega t), \\ n_-(t) &= \frac{\alpha p \omega D}{\omega^2 + v_{at}^2} \times \\ &\quad \times \left[-\frac{v_{at}^2}{\omega} \cos \omega t - v_{at} \sin \omega t + \frac{\omega^2 + v_{at}^2}{\omega} \right] \\ &\quad \text{при } 0 \leq t \leq \tau_p, \end{aligned} \quad (10)$$

где τ_p — длительность гамма-импульса; v_{at} — частота прилипания электронов, определяемая формулой (4).

Влияние приэлектродных слоев на точность измерений

При измерении радиационно наведенной проводимости воздуха возникает систематическая ошибка в определении статического электрического поля в межэлектродном промежутке. Ошибка обусловлена созданием приэлектродных слоев. Используя результаты работы [6], проведем оценки указанной систематической погрешности.

Подстановка в формулу, определяющую прикатодное падение напряжения, численных значений напряженности статического электрического поля $E = 50 \text{ кВ/м}$ и поглощенной дозы излучения 30 Р при давлении воздуха в ионизационной камере 760 Торр дает следующий результат: ко времени окончания воздействия гамма-импульса, генерируемого ускорителем И-3000, прикатодное падение напряжения составляет 18 В , а через $t = 100 \text{ нс}$ после начала облучения — 63 В , т.е. $<10\%$ от приложенного напряжения.

Ошибка возрастает при переходе к малым значениям приложенного электрического поля и малым давлениям. Так, при уровне дозы гамма-облучения 30 Р , давлении воздуха 100 Торр , электрическом поле 12.5 кВ/м падение напряжения на прикатодном слое составляет $\sim 50 \text{ В}$, что соответствует ошибке в определении напряжения $\leq 20\%$. Если давление воздуха 10 Торр , а остальные параметры неизменны, прикатодное падение напряжения составляет 65 В и ошибка достигает 30% .

В диапазоне давлений исследуемого воздуха от 10 до 10^{-1} Торр для учета приэлектродных

эффектов необходимо рассмотреть кинетику не только электронов, но и положительных и отрицательных ионов, так как с ростом отношения E/N растет скорость дрейфа ионов. В этом случае нельзя использовать предположение о дрейфе электронов в постоянном электрическом поле, обусловленном внешним источником, и требуется учет движения всех видов заряженных частиц в самосогласованных полях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ПРОВЕДЕННЫХ НА ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВКАХ

Результаты экспериментов с сухим воздухом

Гамма-импульс, генерируемый ускорителем И-3000 [8], имеет следующие параметры: длительность импульса на полувысоте — 8 нс, длительность по основанию — 16 нс. Максимум мощности гамма-излучения достигался при $t = 8$ нс от начала импульса. Характеристики гамма-излучения ускорителя практически не менялись от импульса к импульсу на протяжении всех экспериментов.

Измерения временной зависимости импульса гамма-излучения проводились полупроводниковым детектором СППД-5. Чувствительность СППД-5 к гамма-квантам ^{60}Co с энергией 1.25 МэВ, близкой к энергии гамма-квантов ускорителя И-3000, согласно паспортным данным, составляет 3.12×10^{-18} А см² с/квант. Погрешность чувствительности детектора — $\pm 15\%$ при доверительной вероятности 0.95, временное разрешение (ширина импульсной характеристики на половине ее высоты) при выходном токе < 1 А, реализованном в проведенных измерениях, не превышает 1.2 нс.

Поглощенная воздухом доза излучения внутри ионизационной камеры измерялась с помощью дозиметров методики ИКС-А. Экспериментальные исследования электропроводности проведены при фиксированных значениях напряженности статического электрического поля в межэлектродном промежутке ионизационной камеры, составляющих 125, 100, 75, 50, 25, 12.5 кВ/м, и давлениях воздуха 760, 300, 100, 50, 15 и 10 Торр.

В табл. 1 представлены данные по условиям проведения экспериментов с сухим воздухом, а также расчетные и экспериментальные результаты. Здесь D — поглощенная доза излучения; U — приложенное статическое напряжение; P — давление воздуха в камере; T — температура окружающей среды; E/N — отношение напряженности приложенного статического электрического поля к концентрации молекул, составляющих воздушную смесь; σ — максимальная проводимость при различных поглощенной дозе излуче-

ния и отношении E/N , рассчитанная по формуле $\sigma = J_{\max}/2ES$, где J_{\max} — максимальный ток разрядки, E — напряженность электрического поля, S — площадь электродов ионизационной камеры; $v_{\text{ат расч}}$ — коэффициент прилипания электронов к молекулам кислорода в сухом воздухе, рассчитанный по формуле (4); $n_{e \max}$ — максимальная концентрация электронов, вычисленная по формуле (10). Экспериментальная дрейфовая скорость определялась соотношением

$$\vartheta_{\text{др эксп}} = \frac{J_{\max}}{Sen_{e \max}},$$

где e — заряд электрона. Расчетное значение дрейфовой скорости $\vartheta_{\text{др эксп}}$ приведено в табл. 1 на основании данных [9]. Экспериментальные исследования [10] показали, что временная зависимость проводимости полностью обуславливается ходом временной зависимости концентрации электронов, а та в свою очередь двумя конкурирующими процессами: рождением электронов под действием гамма-квантов и двух- и трехчастичным прилипанием электронов к молекулам кислорода. После окончания облучения проводимость спадает экспоненциально, так как концентрация электронов зависит только от процессов прилипания и описывается уравнением $n_e(t) = n_e(\tau_p) \exp(-t/\tau_p)$.

Осциллограмма тока разрядки в этом случае повторяет временное поведение концентрации электронов, по спаду которой определен экспериментальный коэффициент прилипания

$$v_{\text{ат эксп}} = -\frac{1}{t} \ln \frac{n_e(t=50)}{n_e(t=16)},$$

где $n_e(t=50)$ — концентрация электронов при $t=50$ нс, $n_e(t=16)$ — на момент окончания гамма-импульса $t=16$ нс. Данные по $v_{\text{ат расч}}$ и $v_{\text{ат эксп}}$ приведены в табл. 1.

Зависимость коэффициента прилипания электронов от E представлена на рис. 1. Сравнение его расчетных значений с экспериментальными показывает, что полученные опытным путем значения несколько больше.

Зависимость радиационно наведенной электропроводности от отношения E/N при постоянной поглощенной дозе излучения $D = 40$ Р и давлении сухого воздуха в камере 744, 300, 50 и 10 Торр изображена на рис. 2.

При неизменных значениях давления и поглощенной дозы излучения проводимость линейно уменьшается с увеличением отношения E/N . Так, для давления 744 Торр и $E/N = 0.5$ Тд проводимость составила 2.56×10^{-3} (Ом м)⁻¹, а при $E/N = 4$ Тд проводимость равна 1.08×10^{-3} (Ом м)⁻¹. Подобную зависимость можно объяснить тем,

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов с сухим воздухом

D , Р	P , Торр	T , °C	U , В	E/N , ТД	σ , $10^{-3} (\text{Ом м})^{-1}$	$v_{\text{ат расч'}}$, 10^7 с^{-1}	$v_{\text{ат эксп'}}$, 10^7 с^{-1}	$n_{e \text{ max'}}$, 10^{-16} м^{-3}	$\vartheta_{\text{др расч'}}$, 10^4 м/с	$\vartheta_{\text{др эксп'}}$, 10^4 м/с
60	760	21	750	0.3	2.40 ± 0.24	—	—	3.5	1.22	1.7 ± 0.34
40	760	21	200	0.4	3.42 ± 0.34	—	—	4.5	0.4	0.47 ± 0.1
60	760	21	200	0.4	4.75 ± 0.47	—	—	6.7	0.4	0.44 ± 0.09
27	744	19	250	0.5	2.56 ± 0.2	6.92	6.1 ± 0.91	3.43	0.45	0.58 ± 0.12
40	744	19	250	0.5	2.56 ± 0.2	6.92	6.1 ± 0.91	5	0.45	0.4 ± 0.08
60	760	21	250	0.5	4.91 ± 0.49	—	—	6.7	0.45	0.56 ± 0.11
30	760	21	500	0.9	1.15 ± 0.11	—	—	3.7	0.65	0.48 ± 0.09
40	760	21	500	0.9	2.45 ± 0.24	—	—	4.9	0.65	0.77 ± 0.14
7	760	21	500	0.9	0.36 ± 0.04	—	—	0.9	0.65	0.7 ± 0.14
38	60	20	500	1	1.65 ± 0.17	—	—	2.9	0.65	0.80 ± 0.15
50	744	9	500	1	2.12 ± 0.16	5.56	8.3 ± 1.2	4.64	0.65	0.71 ± 0.14
56	744	19	500	1	2.12 ± 0.16	5.56	8.3 ± 1.2	5.2	0.65	0.63 ± 0.13
9.6	300	18.5	250	1.26	0.71 ± 0.1	2.1	1.16 ± 0.1	2.97	0.73	0.9 ± 0.18
33	300	18.5	250	1.26	2.3 ± 0.34	2.1	1.8 ± 0.14	1	0.73	0.9 ± 0.18
40	300	18.5	250	1.26	2.3 ± 0.34	2.1	2 ± 0.10	1.3	0.73	1.0 ± 0.20
23	760	21	750	1.51	1.20 ± 0.12	—	—	2.9	0.82	0.94 ± 0.18
26	760	21	750	1.51	1.38 ± 0.14	—	—	3.4	—	—
15	760	21	1000	1.82	0.86 ± 0.09	—	—	2.1	0.95	0.9 ± 0.18
19	760	21	1000	1.82	0.81 ± 0.19	—	—	2.7	0.95	0.9 ± 0.2
21	760	21	1000	1.82	0.87 ± 0.09	—	—	2.8	0.95	0.89 ± 0.18
21	760	21	1000	1.82	0.96 ± 0.09	—	—	2.8	0.95	1.07 ± 0.21
21	760	21	1000	1.82	0.95 ± 0.15	—	—	2.8	0.95	1.19 ± 0.24
22	760	21	1000	1.82	0.78 ± 0.08	—	—	3.2	0.95	0.99 ± 0.2
30	760	21	1000	1.82	1.50 ± 0.15	—	—	4.3	0.95	1.19 ± 0.24
41	744	19	1000	2	1.81 ± 0.14	4.25	9.4 ± 1.4	5.9	0.95	0.96 ± 0.19
41	744	19	500	2	1.81 ± 0.14	5.56	9.4 ± 1.4	5.9	0.95	0.96 ± 0.19
47	744	19	1000	2	2.04 ± 0.16	4.25	4 ± 0.6	6.83	0.95	0.93 ± 0.19
47	744	19	1000	2	1.72 ± 0.13	4.25	5.25 ± 0.78	6.83	0.95	0.91 ± 0.18
38	60	20	1000	2.1	0.99 ± 0.1	—	—	3.4	0.95	0.83 ± 0.16
38	300	20	500	2.4	1.73 ± 0.17	—	—	2.1	1.05	1.1 ± 0.21
27	760	21	1250	2.42	1.08 ± 0.11	—	—	3.75	1.05	1.11 ± 0.22
30	760	21	1250	2.42	1.15 ± 0.12	—	—	4.2	1.05	1.07 ± 0.21
40	300	18.5	500	2.5	2.06 ± 0.3	1.57	1.44 ± 0.1	1.34	1.0	1.4 ± 0.28
44	300	18.5	500	2.5	1.74 ± 0.2	1.57	1 ± 0.1	1.53	1.0	1.0 ± 0.20
28	744	19	1500	3	0.76 ± 0.06	3.58	5.7 ± 0.85	3.7	1.13	0.96 ± 0.19
36	744	19	1500	3	0.84 ± 0.126	3.58	5.6 ± 0.84	4.77	1.13	0.83 ± 0.17
38	60	20	1500	3	0.74 ± 0.07	—	—	3.7	1.13	0.91 ± 0.17
49	744	19	1500	3	—	3.58	4.9 ± 0.73	6.5	1.13	0.97 ± 0.20
17	760	21	1500	3.03	0.72 ± 0.07	—	—	2.4	1.14	1.38 ± 0.29
22	760	21	1500	3.03	1.00 ± 0.10	—	—	3.1	1.14	1.47 ± 0.31
27	760	21	1500	3.03	1.08 ± 0.11	—	—	3.85	1.14	1.31 ± 0.26
31	760	21	1500	3.03	1.38 ± 0.14	—	—	4.45	1.14	1.45 ± 0.29
44	744	19	2000	4	1.08 ± 0.1	3.15	4.2 ± 0.63	5.5	1.2	1.22 ± 0.25
52	744	20	2000	4	1.08 ± 0.1	3.15	4.2 ± 0.03	6.52	1.2	1.0 ± 0.20

D , Р	P , Торр	T , °C	U , В	E/N , Тд	σ , $10^{-3} \text{ (Ом м)}^{-1}$	$v_{ат\text{ расч'}}$, 10^7 с^{-1}	$v_{ат\text{ эксп'}}$, 10^7 с^{-1}	$n_{e\text{ max'}}$, 10^{-16} м^{-3}	$\vartheta_{др\text{ расч'}}$, 10^4 м/с	$\vartheta_{др\text{ эксп'}}$, 10^4 м/с
57	744	19	2000	4	1.08 ± 0.1	3.15	5.4 ± 0.81	7.15	1.2	0.94 ± 0.19
38	300	20	1000	5	1.11 ± 0.11	—	—	2.3	1.41	1.49 ± 0.28
9	300	18.5	1000	5	0.45 ± 0.067	1.15	6.28 ± 0.5	0.594	1.4	1.4 ± 0.28
32	300	18.5	1000	5	1.06 ± 0.15	1.15	0.626 ± 0.05	1.33	1.4	1.67 ± 0.34
39	300	18.5	1000	5	1.22 ± 0.18	1.15	0.93 ± 0.074	1.33	1.4	1.5 ± 0.30
37	300	19	500	7.57	0.96 ± 0.076	1.57	5.68 ± 0.85	1.26	1.6	1.35 ± 0.27
38	300	20	1500	7.57	0.82 ± 0.08	—	—	2.4	1.75	1.57 ± 0.29
38	100	20	500	7.57	1.03 ± 0.1	—	—	0.9	1.75	1.65 ± 0.31
38	50	20	250	7.57	1.01 ± 0.1	—	—	0.5	1.75	1.63 ± 0.33
42	300	18.5	1500	7.57	1.11 ± 0.16	0.951	7 ± 0.56	1.26	1.47	1.35 ± 0.27
44	50	19	250	7.57	1.1 ± 0.16	0.159	—	3	1.68	1.87 ± 0.37
50	300	18.5	1500	7.57	1.45 ± 0.21	0.951	—	1.74	1.8	1.89 ± 0.38
74	50	19	250	7.57	0.76 ± 0.11	0.159	—	5	1.68	1.2 ± 0.24
75	10	19	500	75.7	0.66 ± 0.1	0.143	—	5	—	0.206 ± 0.04
38	100	20	750	11.5	0.96 ± 0.1	—	—	0.9	2.2	2.28 ± 0.43
18	50	19	500	15	0.3 ± 0.04	0.122	—	1.23	—	0.39 ± 0.08
22	50	19	500	15	0.3 ± 0.04	0.122	—	1.51	—	0.314 ± 0.06
38	50	20	500	15	0.62 ± 0.06	—	—	0.5	—	1.96 ± 0.40
68	50	19	500	15	0.91 ± 0.13	0.122	—	4.6	—	0.31 ± 0.06
38	50	20	750	22.7	0.53 ± 0.05	—	—	0.5	—	2.34 ± 0.44
38	15	20	250	25	0.57 ± 0.06	—	—	0.15	—	2.98 ± 0.60
38	50	20	1000	30	0.44 ± 0.04	—	—	0.5	—	2.26 ± 0.42
30	10	19	250	37.8	0.76 ± 0.12	0.059	—	4.7	—	0.432 ± 0.09
54	10	19	250	37.8	0.66 ± 0.11	0.059	—	3.6	—	0.143 ± 0.03
70	10	19	250	37.8	0.8 ± 0.12	0.059	—	4.7	—	0.132 ± 0.03
38	15	20	500	50	0.48 ± 0.05	—	—	0.14	—	4.99 ± 1.0
38	15	20	750	75	0.37 ± 0.04	—	—	0.14	—	5.92 ± 1.2
32	10	19	500	75.7	0.28 ± 0.04	0.143	—	2.19	—	0.199 ± 0.04
56	10	19	500	75.7	0.5 ± 0.9	0.143	—	3.8	—	0.23 ± 0.05

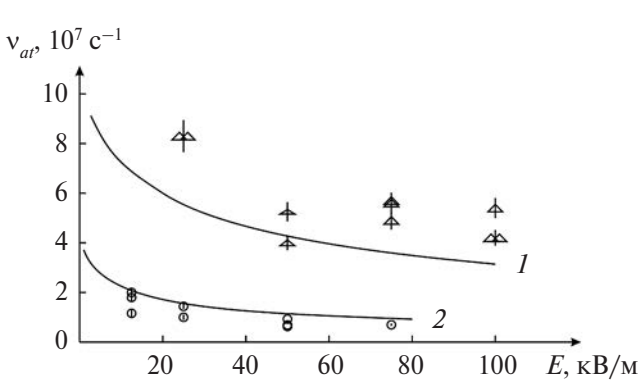


Рис. 1. Зависимость коэффициента прилипания электронов в сухом воздухе от напряженности электрического поля E : 1 – $P = 744$ Торр, 2 – 300; символы – эксперимент, кривые – расчет.

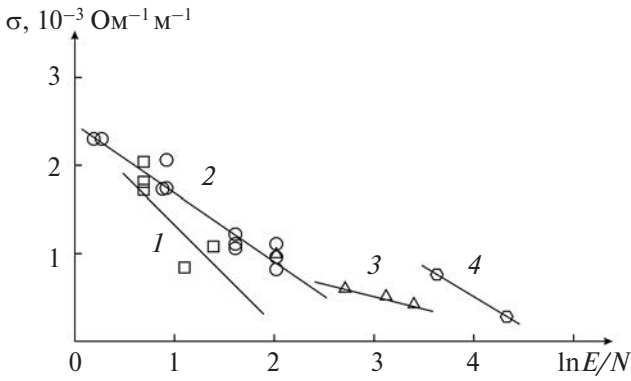


Рис. 2. Зависимость проводимости сухого воздуха от E/N при поглощенной дозе $D = 40 \pm 8$ Р: 1 – $P = 300$ Торр, 2 – 744, 3 – 50, 4 – 10.

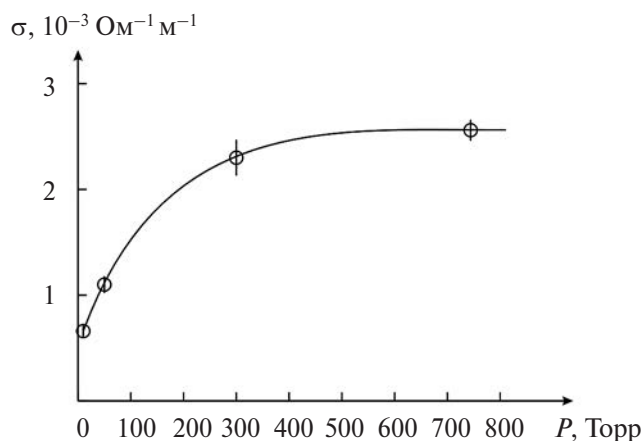


Рис. 3. Зависимость σ -наведенной электропроводности сухого воздуха от давления при $E = 12.5$ кВ/м, $D = 50$ Р.

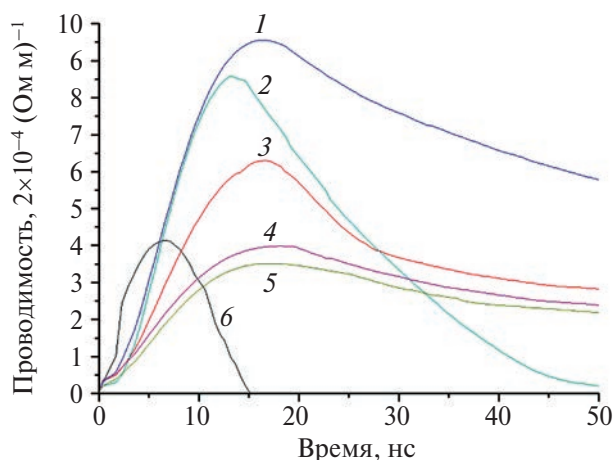


Рис. 4. Зависимость радиационно наведенной электропроводности воздуха при $E = 25$ кВ/м, $D = 28 \pm 4$ Р от времени для различных давлений воздуха в камере: 1 – $P = 300$ Торр, 2 – 760, 3 – 100, 4 – 50, 5 – 15, 6 – мощность поглощенной дозы \dot{D} (отн.ед.).

что радиационно наведенная электропроводность пропорциональна подвижности электронов, которая в свою очередь равна дрейфовой скорости электронов, отнесенной к напряженности электрического поля ϑ_{dr}/E . Дрейфовая скорость растет с увеличением отношения E/N по закону более слабому, чем линейный. Отсюда следует, что проводимость воздуха при постоянном давлении с увеличением отношения E/N уменьшается.

Зависимость максимальной проводимости сухого воздуха от давления при напряженности электрического поля $E = 12.5$ кВ/м представлена на рис. 3. Зарегистрировано увеличение проводимости с повышением давления. Проводимость пропорциональна плотности электронов,

которая при постоянной поглощенной дозе излучения пропорциональна давлению.

При уменьшении давления характер импульса разрядного тока несколько изменяется. В частности, при одних и тех же напряжениях электрического поля амплитуда тока падает, а длительность импульса увеличивается с уменьшением давления.

Длительность интервала времени от начала импульса до максимума разрядного тока при этом также увеличивается. Полученная экспериментально зависимость проводимости воздуха от времени при напряженности электрического поля $E = 25$ кВ/м иллюстрируется семейством кривых рис. 4.

Результаты экспериментов с влажным воздухом

В серии экспериментов проведено исследование влияния влажности воздуха на наведенную электропроводность. Подготовка воздуха с необходимой влажностью осуществлялась в специальном резервном объеме, соединенном трубопроводом с ионизационной камерой. В резервном объеме имелись подводы осушенного баллонного и атмосферного воздуха, увлажненного парами подогретой воды. Контроль влажности смеси производился при атмосферном давлении гигрометром пьезосорбционного типа «Волна 2М», датчик которого размещался внутри объема.

В табл. 2 представлены данные по условиям выполнения экспериментов: влажность воздуха, время от создания паровоздушной смеси до момента проведения опытов, температура окружающей среды, давление в ионизационной камере, давление воздуха в окружающем пространстве, поглощенная доза излучения, напряженность электрического статического поля, отношение E/N , экспериментально определяемая максимальная радиационно наведенная электропроводность, а также расчетное значение коэффициента прилипания по формуле (4) для сухого воздуха и экспериментально определяемый по спаду кривой тока разрядки ионизационной камеры коэффициент прилипания электронов.

Получены зависимости коэффициента прилипания электронов в воздухе при влажности 30 и 70% для фиксированных значений давления воздуха в зависимости от отношения E/N (рис. 5, 6). Расчетные значения коэффициента прилипания для определенных давлений воздуха в ионизационной камере обозначены сплошными линиями.

Зависимости радиационно наведенной электропроводности воздуха при влажности 30, 70, 90% и постоянных значениях поглощенной дозы

Таблица 2. Условия и результаты экспериментов с влажным воздухом

Влаж- ность, %	Время выдержки смеси, ч	T , °C	$P_{\text{кам}}$, Торр	$P_{\text{зал}}$, Торр	D , Р	E , кВ/м	E/N , Тд	$\sigma_{\text{эксп}}$, $10^{-3}(\text{Ом м})^{-1}$	$v_{\text{ат расч}}$, 10^7с^{-1} (сухой воздух)	$v_{\text{ат эксп}}$, 10^7с^{-1}
30	4	22	745	745	79	1250	5	0.93 ± 0.13	2.85	3 ± 0.24
30	4	22	745	745	52	1000	4	0.82 ± 0.13	3.15	2.9 ± 0.24
30	4	22	745	745	34	1000	4	0.51 ± 0.07	3.15	4.1 ± 0.32
30	4	22	745	745	18	750	3	0.99 ± 0.15	3.58	4.2 ± 0.31
30	4	22	745	745	46	500	2	1.14 ± 0.17	4.26	5 ± 0.36
30	4	22	745	745	60	250	1	1.97 ± 0.29	5.57	8.1 ± 0.64
30	4	22	745	745	30	125	0.5	1.69 ± 0.25	6.93	9.4 ± 0.75
30	4	22	300	745	90	750	7.57	1.21 ± 0.2	0.951	0.958 ± 0.06
30	4	22	300	745	26	500	5	0.91 ± 0.14	1.15	0.666 ± 0.053
30	4	22	300	745	88	500	5	1.52 ± 0.23	1.15	0.844 ± 0.058
30	4	22	300	745	108	250	2.57	3.18 ± 0.47	1.57	1.74 ± 0.13
30	4	22	300	745	102	125	1.28	5.3 ± 0.79	2.07	1.35 ± 0.11
30	4	22	300	745	31	125	1.28	1.77 ± 0.26	2.07	1.35 ± 0.11
30	4	22	300	745	125	125	1.28	6.2 ± 0.92	2.07	1.35 ± 0.11
30	24	24	50	752	114	250	15.15	1.52 ± 0.23	0.122	1.25 ± 0.1
30	24	24	50	752	120	125	7.57	2.75 ± 0.41	0.159	1.15 ± 0.1
30	24	24	10	752	114	250	15.15	1.52 ± 0.22	0.143	0.125 ± 0.01
30	24	24	10	752	120	250	75.7	1.06 ± 0.15	0.143	0.18 ± 0.002
30	24	24	10	752	35	125	37.8	0.46 ± 0.07	0.0588	0.19 ± 0.015
70	3	18	743	743	100	1250	5	1.6 ± 0.24	2.83	3 ± 0.24
70	3	18	743	743	110	1000	4	2.29 ± 0.34	3.14	3.12 ± 0.23
70	3	18	743	743	106	1000	4	1.8 ± 0.25	3.14	2.81 ± 0.22
70	3	18	743	743	115	750	3	2.37 ± 0.36	3.57	4.78 ± 0.38
70	3	18	743	743	100	250	1	4.58 ± 0.7	5.55	4.5 ± 0.4
70	3	18	743	743	110	125	0.5	5.6 ± 0.84	6.9	8.23 ± 0.66
70	2	16	300	743	122	1000	10	1.65 ± 0.25	0.832	0.733 ± 0.058
70	2	16	300	743	70	750	7.57	1.44 ± 0.2	0.951	0.649 ± 0.05
70	2	16	300	743	117	500	5	2.62 ± 0.39	1.15	0.818 ± 0.064
70	2	16	300	743	117	250	2.5	3.96 ± 0.6	1.57	1.63 ± 0.13
70	2	16	300	743	130	125	1.28	6.88 ± 1	2.07	2.3 ± 0.18
90	2	20	300	762	85	1000	10	1.32 ± 0.19	0.832	0.696 ± 0.055
90	2	20	300	762	110	750	7.5	2.5 ± 0.3	0.951	0.14 ± 0.011
90	2	20	300	762	135	500	5	3.53 ± 0.52	1.15	1.94 ± 0.16
90	2	20	300	762	110	250	2.5	4.88 ± 0.73	1.57	2.28 ± 0.18
90	2	20	300	762	110	250	2.5	5.52 ± 0.82	1.57	1.8 ± 0.16
90	2	20	300	762	110	125	1.25	6.7 ± 0.95	2.07	2.6 ± 0.2
90	2	20	300	762	105	125	1.25	6.7 ± 0.95	2.07	2.6 ± 0.2
90	2	20	300	762	96	125	1.25	5.8 ± 0.87	2.07	2.6 ± 0.2
90	2	17	50	750	105	250	15	2.29 ± 0.27	0.122	1.15 ± 0.13
90	4	17	50	750	100	125	7.5	3.05 ± 0.45	0.159	0.133 ± 0.01
90	4	17	10	750	130	250	75.7	1.12 ± 0.17	0.143	2.2 ± 0.17
90	4	17	10	750	140	125	37.8	1.1 ± 0.17	0.0588	0.16 ± 0.012

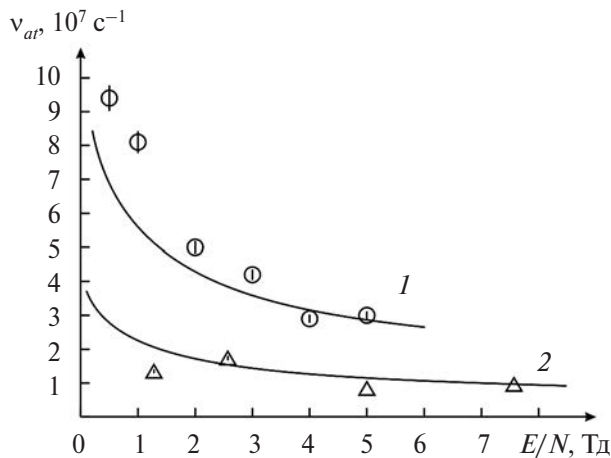


Рис. 5. Зависимость коэффициента прилипания электронов в воздухе с влажностью 30% от E/N : 1 – $P = 745$ Торр, 2 – 300; символы – эксперимент, кривые – расчет.

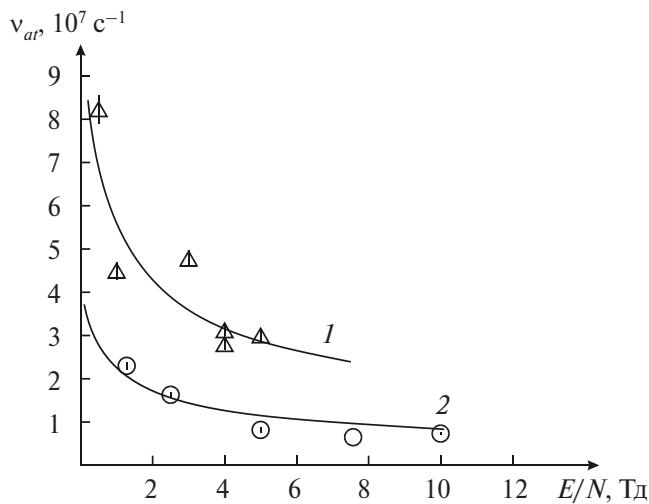


Рис. 6. Зависимость коэффициента прилипания электронов в воздухе с влажностью 70% от E/N : 1 – $P = 743$ Торр, 2 – 300; символы – эксперимент, кривые – расчет.

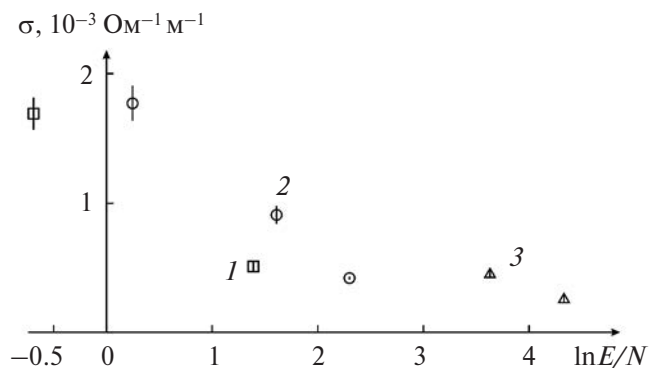


Рис. 7. Зависимость σ -наведенной электропроводности влажного воздуха от E/N при $D = 30 \pm 6$ Р и влажности 30%: 1 – $P = 744$ Торр, 2 – 300, 3 – 10.

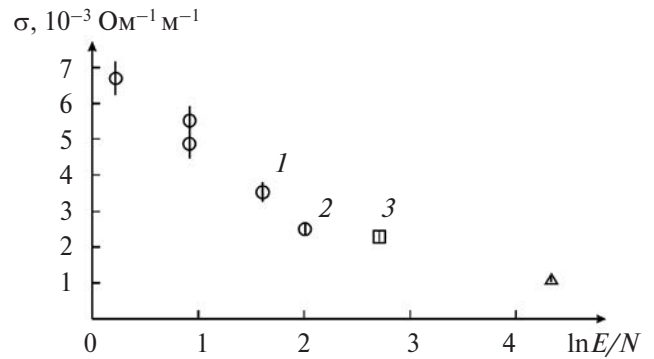


Рис. 8. Зависимость σ -наведенной электропроводности влажного воздуха от E/N при $D = 110 \pm 21$ Р и влажности 90%: 1 – $P = 300$ Торр, 2 – 50, 3 – 10.

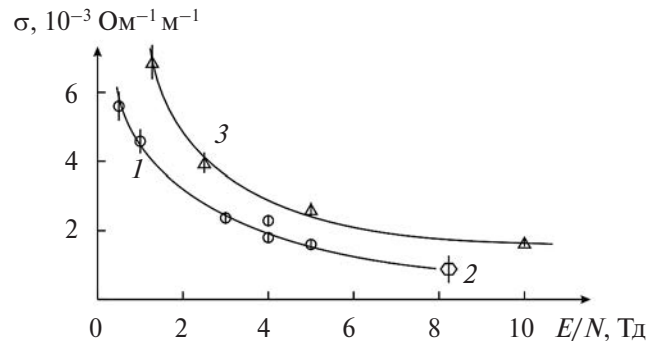


Рис. 9. Зависимость σ -наведенной электропроводности воздуха от E/N при $D = 110 \pm 21$ Р и влажности 70%: 1 – $P = 749$ Торр, 2 – 750, 3 – 300.

излучения и давления воздуха представлены на рис. 7–9. Из анализа полученных зависимостей следует, что при постоянном значении поглощенной дозы излучения и фиксированном давлении проводимость с увеличением отношения E/N падает. Экспериментальные точки на графиках лежат тем выше, чем ниже давление воздуха в ионизационной камере.

Существует гипотеза, что получаемая лабораторно паровоздушная смесь не содержит водяных кластеров, поэтому данные по проводимости, полученные в таких паровоздушных смесях, не сильно отличаются от данных, полученных в сухом воздухе. Для проверки этого предположения получаемая в газонаполнительной системе паровоздушная смесь выдерживалась в резервном объеме от 2 до 24 ч и лишь затем подавалась в ионизационную камеру для проведения экспериментов. Анализ полученных данных не показал существенного изменения электрофизических характеристик влажного воздуха в зависимости от времени выдержки паровоздушной смеси.

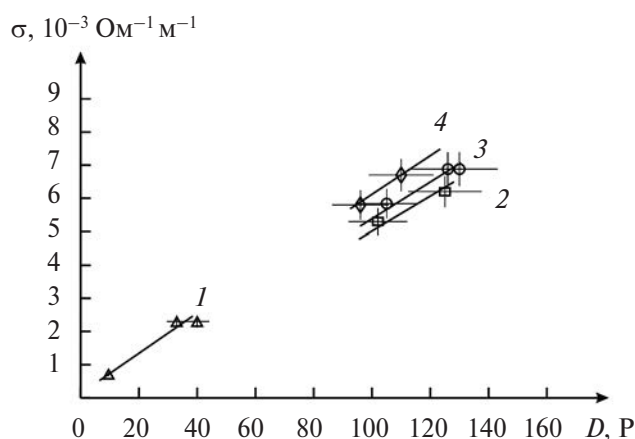


Рис. 10. Зависимость σ -наведенной электропроводности воздуха от поглощенной дозы при влажности: 1 – 0%, 2 – 30%, 3 – 70%, 4 – 90%; $E/N = 1.26$, $P = 300$ Торр, $E = 12.5$ кВ/м.

Зависимости проводимости сухого воздуха и воздуха с влажностью 30, 70, 90% от поглощенной дозы при постоянном давлении $P = 300$ Торр и $E/N = 1.26$ Тд представлены на рис. 10. Линейный характер зависимости проводимости от поглощенной дозы излучения обусловлен тем, что проводимость пропорциональна концентрации электронов. При постоянном давлении и отношении E/N концентрация электронов в свою очередь пропорциональна поглощенной дозе. К сожалению, зависимости для различных значений влажности получены при различных уровнях доз излучения. В связи с этим непосредственно сравнивать проводимость воздуха при различных степенях влажности затруднительно, однако, если линейную зависимость для сухого воздуха экстраполировать на большие уровни доз излучения, то можно сделать вывод, что проводимость влажного воздуха незначительно, в пределах погрешности измерений, отличается от проводимости сухого воздуха. По-видимому, достигнутая точность измерений позволяет отметить, что проводимость влажного воздуха несколько меньше, чем сухого.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы основные процессы, происходящие в облученном воздухе, и оценен вклад каждого из них в динамику радиационно наведенной электропроводности воздуха.

Показано, что ошибка при экспериментальном измерении электропроводности определялась приборной погрешностью осциллографа ε_1 , составляющей 5%, источника питания СБПК-20 – $\varepsilon_2 = 5\%$, а также ε_3 – погрешностью измерения электрического поля, обусловленной нали-

чием прикатодного падения напряжения и не превышающей 10% в проведенных экспериментах. Полная ошибка при определении проводимости облученного воздуха составляет

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2} = 12\%.$$

На установке И-3000 проведены экспериментальные исследования радиационно наведенной электропроводности сухого и влажного воздуха при давлениях 10, 15, 50, 100, 300, 760 Торр, облученного потоком тормозного излучения со средней энергией γ -квантов 1.5 МэВ. Реализован диапазон мощностей доз тормозного излучения от 2.25×10^9 до 8×10^9 Р/с.

Показано, что при временах, меньших 100 нс, после начала γ -излучения наведенная электропроводность определяется ионизацией, γ -излучением и прилипанием электронов к молекулам кислорода, входящим в воздушную смесь.

Получены зависимости коэффициента прилипания электронов в сухом и влажном воздухе и скорости дрейфа электронов от отношения E/N .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинов А.Е., Летягин В.А., Михеев К.Е. и др. Методика измерения электрофизических характеристик и кинетика элегаза // ТВТ. 2001. Т. 39. № 1. С. 35.
2. Смирнов Б.М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974. 456 с.
3. Hessenauer H. Anlagerungskoeffizienten und Driftgeschwindigkeiten von Elektronen in Luft // Z. Phys. 1967. Bd. 204. S. 142.
4. Kline L.E. Effect of Negative Ions on Current Growth and Ionizing Wave Propagation in Air // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 5. P. 1994.
5. Мак-Даниэль И. Процессы столкновений в ионизованных газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 832 с.
6. Дубинов А.Е., Летягин В.А., Михеев К.Е. и др. Исследование электрофизических характеристик элегаза. Влияние приэлектродных слоев на точность измерений // ТВТ. 2001. Т. 39. № 2. С. 225.
7. Дубинов А.Е., Летягин В.А., Михеев К.Е. и др. Исследование электрофизических характеристик элегаза. Полученные результаты // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 363.
8. Павловский А.И., Босамыкин В.С., Селемир В.Д. и др. Линейные индукционные ускорители для СВЧ-генераторов // Тр. ИПФ РАН. 1992. Вып. 7. С. 81.
9. Хаксли Л., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 672 с.
10. Chervenak J.G., van Lint V.A.J. Conductivity of Highly Dosed Air // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1980. V. NS-27. № 6. P. 1810.

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЕ ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ИГЛА–ПЛОСКОСТЬ. ИНЖЕКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

© 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.

Предлагается теория инжекционных процессов в воздухе и растворах жидких диэлектриков с электроноакцепторной примесью, основанная на концепции поверхностных электронов, которые являются первичными электронами, захватываемыми электроноакцепторными молекулами. Механизм ионизации одинаков как в темновой области в воздухе (электроноакцепторами являются молекулы кислорода), так и в растворах жидких диэлектриков с йодом, в которых вольт-амперная характеристика обусловлена захватом поверхностных электронов молекулами йода. На основе теории поверхностных электронов строится теория инжекции отрицательных ионов с катода в электроотрицательном газе и сравнивается с экспериментом.

DOI: 10.31857/S0040364424060032

ВВЕДЕНИЕ

Электронные процессы на поверхностях катодов в высоковольтных полях привлекают внимание как с прикладной, так и с теоретической точек зрения. Сложность исследований определяется структурой и типом материала электрода, наличием оксидных пленок и шероховатости поверхности, свойствами контактирующей среды (газа или жидкости) и, наконец, величиной напряженности электрического поля E на поверхности. Так, в области сравнительно низких полей порядка десятков кВ/см образуются слабо связанные поверхностные электроны (ПЭ) [1–5]. Концепция ПЭ в настоящее время широко используется в исследованиях инверсионных слоев в гетероструктурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [1, 2], заряженных поверхностей жидкого гелия [3] и т.д. В жидкостях повышенная ионизация на катоде обусловлена интенсивным захватом слабо связанных ПЭ электроноакцепторными молекулами, например молекулами йода, растворенного в трансформаторном масле (ТМ + I_2) [4–6]. В области сильных полей (от 100 кВ/см и выше) преобладает холодная эмиссия электронов, приводящая к оплавлению микрошероховатостей и разрушению катода [7, 8].

В данной работе дается детальный анализ формирования ПЭ на основе одноэлектронной

квантовой модели проводимости металлизированной оксидной поверхности электрода с учетом его шероховатости. Проводится сравнение теории и экспериментальных данных на примерах вольт-амперных характеристик (ВАХ) темнового тока коронного разряда в воздухе в системе отрицательная игла–плоскость и ВАХ раствора $TM + I_2$ при плоскопараллельных электродах.

КОНЦЕПЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Как отмечено в предыдущей части данной работы [9], при высоком давлении в газах и в растворах жидких диэлектриков (ЖД) с электроноакцепторной примесью графики ВАХ в ограниченной области высоковольтных полей $E < E_1$ близки по форме. Значения E_1 зависят от геометрии электродов и межэлектродного расстояния. Образование ионов в темновой области в газах и в ЖД обусловлено захватом ПЭ электроноакцепторными молекулами, а образование ионов в плотных газах за счет ударной ионизации снижается в результате уменьшения длины свободного пробега. Здесь дается краткое изложение теории ПЭ и приводятся данные по применению концепции ПЭ к исследованию электропроводности газов в темновой области и в слабо концентрированных растворах ЖД с добавкой ионизирующей примеси.

Обычно в экспериментах используется технический металл, содержащий примеси и имеющий микрокристаллическую текстуру. Кроме того, поверхность даже тщательно отполированного металла имеет шероховатости микронного размера и поверхностные дефекты. На поверхностях металлов из-за их высокой химической активности довольно быстро образуются оксидные пленки, которые являются металлизированными полупроводниками. Металлизация происходит на границах кристаллитов, где формируются ловушки электронов с концентрациями от 10^{18} см^{-3} (при размерах 10 нм) до 10^{21} см^{-3} [10, с. 249]. Прохождение тока через тонкие диэлектрические пленки сопровождается довольно сложными процессами (туннелирование электронов, люминесценция, эффекты памяти и т.д.) [10]. В описанных сложных процессах для определения концентрации электронов и напряженности электрического поля используется модель свободных электронов [11]. В этой модели вводятся электронная плотность n_e , длина свободного пробега электрона l_e , концентрация положительно заряженных ионных остовов n_+ , энергия E_F и распределение Ферми по энергетическим состояниям, работа выхода χ и энергия взаимодействия с ионным остовом U_m . Квантовый подход используется в процессах динамики электронов в случаях как холодной эмиссии электронов с катода, так и формирования поверхностных электронов.

Процесс перехода электронов через границу оксид–жидкость можно разложить на несколько этапов. Первый этап заключается в вычислении распределения электронов в приповерхностной области внутри оксидной пленки. Здесь следует отметить, что реальная поверхность, как правило, имеет микрошероховатость. Даже на тщательно отполированной поверхности меди средний размер бугорков имеет порядок величины 20 мкм [12]. На рис. 1 показано изображение поверхности меди, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Поэтому будем исходить из предположения, что основная часть ПЭ формируется на микробугорках.

Схема расчета представлена на рис. 2, на котором схематично изображен микробугорок с оксидной пленкой (слева) и увеличенный участок кончика (справа). Как отмечено выше, слой оксида представляет собой металлизированный диэлектрик, концентрация электронов в котором в отсутствие локального поля ($E_{\text{loc}} = 0$) равна n_0 . При этом границы кристаллитов, на которых генерируются электроны, приобретают положительный заряд и их концентрация при $E_{\text{loc}} = 0$ в силу условия электронейтральности также равна n_0 . Под действием $E_{\text{loc}} \neq 0$ концентрация n_e по

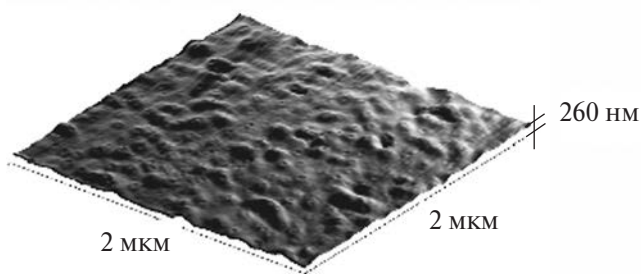


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности меди, отполированной до шероховатости 20 нм [12].

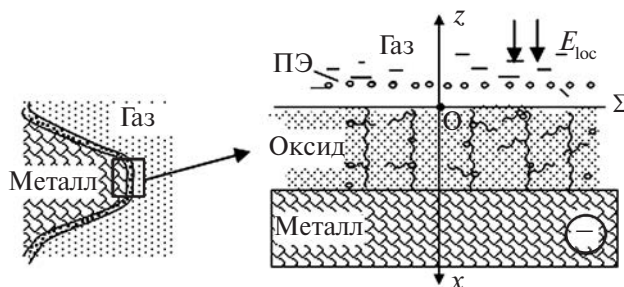


Рис. 2. Схема расчета: E_{loc} — локальная напряженность поля на кончике микробугорка.

мере приближения к поверхности раздела оксид–ЖД увеличивается. Задача заключается в вычислении $n_e(x)$ в оксидной пленке, где x — координата, направленная к металлу с началом отсчета на границе оксид–ЖД (рис. 2).

Второй этап заключается в расчете квантовых состояний ПЭ. На основании модели свободных электронов концентрация $n_e(x)$ в оксидной пленке и потенциал электрического поля ϕ определяются уравнениями электростатики и миграции электронов с учетом процессов ионизации нейтралов и рекомбинации электронов с ионами ионизированных нейтралов

$$\begin{aligned} \varepsilon_n \varepsilon_o \frac{dE}{dx} &= e(n_e - n_+), \\ -D \frac{d^2 n_e}{dx^2} - \frac{d}{dx}(b n_e E) &= k_i n_A - \alpha_e n_+ n_e, \\ E &= -\frac{d\phi}{dx}, \end{aligned} \quad (1)$$

где D и b связаны соотношением $D = b\phi_0$, $\phi_0 = k_B T/e$ — специфический потенциал; ϕ — потенциал электрического поля; $\varepsilon_n(\varepsilon_o)$ — диэлектрическая проницаемость оксидной пленки (вакуума); n_A — концентрация атомов на границах кристаллитов, способных к ионизации. Ради простоты считаем, что окисел является собственным полупроводником. Энергия связи электрона в поляроне имеет порядок 0.01 эВ [11, с. 228], что более чем в два раза меньше энергии тепло-

вых флуктуаций 0.026 эВ при $T = 300$ К. Поэтому в приближении металлизированного оксида можно принять $n_A = 0$, $\alpha_e = 0$. С физической точки зрения это означает, что в сильном поле электроны движутся вдоль границ кристаллитов (см. схематическое изображение границ на рис. 2), ориентированных поперек слоя оксида, и не захватываются ионами. В равновесии из второго уравнения в системе (1) с учетом $n_+ = n_0$ запишем

$$n_e(\Phi) = n_0 \exp(\Phi), \quad \Phi = \varphi/\varphi_0, \quad (2)$$

где Φ – безразмерный потенциал.

Используя (2), получаем из (1) уравнение второго порядка для Φ , которое несложными преобразованиями сводится к уравнению первого порядка с соответствующими граничными условиями

$$d\Phi/ds = -\sqrt{\exp(\Phi) - \Phi - 1}, \quad (3)$$

$$s = x/r_D, \quad r_D = \sqrt{\varepsilon_n \varepsilon_0 \varphi_0 / (2en_0)},$$

при $s = 0$: $\Phi = \Phi_0 = \varphi(0)/\varphi_0$, где r_D – радиус Дебая.

Так как на расстоянии $x \gg r_D$ поле исчезает, то $\Phi \rightarrow 0$ при $s \rightarrow \infty$. Это условие выполняется автоматически в силу структуры дифференциального уравнения (3). При этом необходимо, чтобы размер области повышенной концентрации $n_e(x)$ в узком слое вблизи поверхности раздела оксид–газ был значительно меньше поперечного размера оксидной пленки, что выполняется только в сильных полях [5]. Значение потенциала Φ_0 на поверхности раздела оксид–газ выражается через напряженность локального поля на шероховатости E_{loc} , которое в свою очередь выражается через среднее значение поля E на эффективной гладкой поверхности S (см. ниже рис. 3) как $E_{loc} = \beta E$, где β – коэффициент усиления поля на кончике микробугорка, имеющий порядок $10-10^2$ [8]. Эту связь можно найти, используя граничные условия электростатики

$$q_{sm} + q_{se} = \varepsilon \varepsilon_0 E_{loc}, \quad (4)$$

$$q_{sm} = en_0 r_D \int_0^\xi (\exp \Phi(s) - 1) ds, \quad \xi = \frac{x_e}{r_D},$$

где $q_{sm}(q_{se})$ – поверхностный заряд в оксиде (в газе создаваемый ПЭ); x_e – толщина слоя зарядов в оксиде, имеющая порядок несколько калибров r_D ; ε – диэлектрическая проницаемость газа.

Значения параметров ξ , B , $e \Phi_0$ как функции Φ_0

Φ_0	1	2	4	5	6	7	8	9	10
ξ	4.46	4.28	3.72	3.32	2.87	2.39	1.90	1.44	1.03
B	1.64	4.09	13.86	23.54	39.33	65.24	107.85	178.06	293.78
$\exp(\Phi_0)$	2.72	7.39	54.5	148	403	1097	2981	8.1×10^3	2.2×10^4

Так как поверхностные заряды q_{sm} , q_{se} суть функции Φ_0 , то (4) определяет функцию $\Phi_0(E_{loc})$. В частности, при $q_{sm} \gg q_{se}$ (см. оценки [5]) для $\Phi_0(E_{loc})$ получаем следующее уравнение:

$$B = \int_0^\xi (\exp \Phi(s) - 1) ds, \quad B = \frac{E_{loc}}{E_*}, \quad E_* = \frac{en_0 r_D}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (5)$$

Уравнение (3) решалось численно, параметры ξ , B как функции Φ_0 даны в таблице. Отметим, что интеграл в (5) является площадью, ограниченной осью s и кривой графика $\Phi(s)$. Параметр ξ выбирался так, чтобы значение площади B было в 100 раз больше оставшейся части площади $\xi \leq s < \infty$. Из таблицы видно, что значения $1 \leq B \leq 14$ определяют область слабых полей, при этом ширина слоя концентрации электронов $x_e = \xi r_D$ составляет примерно 4 калибра r_D ($\xi \sim 4$). Значения $20 \leq B \leq 294$ можно отнести к области сильных полей, так как x_e быстро уменьшается: при $B = 294$ $x_e \sim r_D$, а при $B = 3700$ x_e составляет доли r_D . Эти закономерности выполняются в случае, когда внешнее поле индуцируется электронами внутри оксида, т.е. при $q_{se} \ll q_{sm}$. Поэтому необходимо оценить значение q_{se} , т.е. рассмотреть задачу о поверхностных состояниях электронов.

Следуя [3, 13–15], используем одноэлектронное приближение, так что волновая функция электрона ψ_n вблизи поверхности оксида Σ представляется в виде суперпозиции падающей и отраженной бегущих волн

$$\psi_n = f_n(z) \exp \varphi, \quad f_n(z) = \sqrt{n_e(E_s)} \sin(k_z z), \quad (6)$$

$$\varphi = -(i/\hbar)(E_t t - \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1) \quad (z < 0).$$

Здесь множитель $\sin(k_z z)$ отражает осцилляции плотности электронов вблизи поверхности, E_t – полная энергия, \mathbf{p}_1 – продольный (вдоль поверхности) импульс, \mathbf{r}_1 – радиус-вектор электрона, $n_e(E_s)$ – концентрация электронов в оксиде на Σ при их энергии E_s .

В представлении (6) электрон имеет поперечный импульс $p_z = \hbar k_z$, за счет которого совершается безбарьерный переход в ПЭ-состояние. Далее на электрон начинает действовать сила изображения, потенциал которой выражается как

$$U_i(z) = \alpha / z, \quad \alpha = e^2 / (16\pi \varepsilon \varepsilon_0). \quad (7)$$

Введение продольного импульса \mathbf{p}_1 в представлении (6) предполагает, что поверхность микробугорка Σ имеет макроскопический размер и ее можно аппроксимировать плоской поверхностью. Это приближение не включает краевые эффекты, которые важно учитывать при размерах микробугорка порядка длины свободного пробега электрона [3, 15].

На электрон вблизи Σ действуют дисперсионные силы (ДС) со стороны атомов оксида, однако при $z > r_d$, где r_d — радиус действия ДС, потенциал (7) будет преобладающим. Действие потенциала (7) приводит к квантованию энергетических состояний электрона в ЖД, т.е. к формированию ПЭ. Одноэлектронное приближение в квантовых расчетах предполагает, что концентрация ПЭ столь мала, что энергия электрон-электронного взаимодействия значительно меньше энергии тепловых флуктуаций [14]

$$e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{ee}) \ll k_B T, \quad r_{ee} = n_{se}^{-1/2}, \quad (8)$$

где r_{ee} — среднее расстояние между ПЭ, n_{se} — поверхностная концентрация ПЭ.

Волновая функция ПЭ в приближении (8) определяется уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_s}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta \psi_s + U(z) \psi_s, \quad (9)$$

где Δ — оператор Лапласа, m_e^* — эффективная масса электрона.

Так как при безбарьерном переходе энергия электрона не изменяется, то

$$\psi_s = f(z) \exp \phi. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), для неизвестной функции $f(z)$ получаем уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{d^2 f}{dz^2} + U(z) f = E_s f, \quad E_s = E_t - \frac{p_1^2}{2m_e^*}, \quad (11)$$

где E_s — энергия ПЭ без учета кинетической энергии в продольном движении.

Отметим, что в представлениях волновых функций (6), (10) считается, что энергия электронов вдали от Σ (на бесконечности) равна нулю, т.е. $E_s \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$.

Решение спектральной задачи (11) известно [8, 15]. Следуя [15], приведем выражения для дискретных состояний $f_j(z)$, E_{sj} :

$$f = f_j = A_j z \exp\left(-\frac{z}{aj}\right) L_j^1(\xi_j), \quad \xi_j = \frac{2z}{aj}, \quad (12)$$

$$E_{sj} = -\frac{E_0}{4\epsilon^2 j^2},$$

где A_j — константа, определяемая из непрерывности плотности потока вероятности на Σ

$$z = 0: \quad \frac{df_{\Pi}(E_{sj})}{dz} = \frac{df_j}{dz}. \quad (13)$$

Заметим, что это граничное условие относится к ансамблю невзаимодействующих электронов как в металлизированном оксиде, так и ПЭ. Функция $L_j^1(\xi_j)$ и остальные параметры выражаются как

$$L_j^1(\xi) = \frac{d}{d\xi} L_j(\xi), \quad L_j(\xi) = C_j e^{\xi} \frac{d^j}{d\xi^j} (e^{-\xi} \xi^j),$$

$$a = \frac{\hbar^2}{\alpha m_e} = a_0 4\epsilon. \quad (14)$$

Здесь константа C_j выбирается так, чтобы $L_j^1(0) = 1$. Выражения для энергии E_0 и длины a_0 такие же, как для атома водорода [15]. В вакууме $E_0 = 13.5$ эВ, $a_0 = 0.053$ нм. Используя (13), получаем $A_j = k_{sj} \sqrt{n_e(E_{sj})}$. Плотность $n_e(E_{sj})$ определяется умножением $n_e(\Phi_0)$ в (2) на функцию распределения Ферми, которую при $E - E_F \geq 2k_B T$ [11] можно записать в виде $f_F = \exp[(E_F - E)\beta_T]$, $\beta_T = 1/(k_B T)$, где E_F — энергия Ферми. Поэтому для энергетических состояний E_{sj} будем иметь

$$n_e(E_{sj}) = n_{eo} \exp\left[-(\chi + |E_{sj}|)\beta_T\right],$$

$$\chi = U_m - E_F, \quad n_{eo} = n_0 e^{\Phi_0}. \quad (15)$$

Здесь χ — работа выхода электрона из оксида, U_m — полная энергия взаимодействия электрона с атомами и ионами оксида.

Используя (12), (14), (15), находим поверхностную плотность ПЭ на микроострие шероховатости

$$n_{se} = \sum_{j=1}^{j_*} \int_0^{\infty} f_j^2 dz = n_0 a^3 e^{\Phi_0} G, \quad (16)$$

$$G = \sum_{j=1}^{j_*} k_{sj}^2 \exp[-(\chi + |E_{sj}|)\beta_T] I_j,$$

$$I_j = \int_0^{\infty} \left(\rho \exp(-\rho/j) L_j^1(\xi_j) \right)^2 d\rho, \quad \xi_j = \frac{2\rho}{j}, \quad \rho = \frac{z}{a},$$

где номер уровня j_* определяется условием того, что энергия связи $|E_{sj_*}|$ соответствующего слоя ПЭ становится меньше энергии тепловых флуктуаций $k_B T$, которая при $T = 300$ К составляет 0.025 эВ.

Дискретность энергетических состояний указывает на слоистую структуру ПЭ. Расстояния слоев ПЭ от поверхности электрода в одноэлектронном приближении с учетом нормировки волновой функции одиночного электрона $\int_0^{\infty} f_j^2 dz = 1$ записываются в виде $\langle z_j \rangle = \int_0^{\infty} z f_j^2 dz$. Для первых трех уровней получаем $A_1^2 = 4/a$,

$A_2^2 = 1/(2a)$, $A_3^2 = 2/(27a)$, а средние расстояния выражаются как [5]

$$\langle z_1 \rangle = a_0 6\varepsilon, \langle z_2 \rangle = a_0 32\varepsilon, \langle z_3 \rangle = a_0 54\varepsilon. \quad (17)$$

В газах диэлектрическая проницаемость ε определяется адсорбционным слоем на поверхности (в ЖД — поляризацией жидкости). При незначительной адсорбции в газах можно считать $\varepsilon = 1$. В этом случае из (17) получаем $\langle z_1 \rangle = 0.3$ нм, т.е. близко к радиусу действия атомных сил. Тогда захват электронов электроноакцепторными молекулами происходит во внешних слоях ПЭ. При наличии адсорбции величина ε растет, и слои ПЭ сдвигаются вглубь газа. В заключение отметим, что спиновые состояния и принцип Паули учтены в определении концентрации электронов n_0 в оксиде. Число электронов $N_{\delta e}$ на площади Ω_{δ} поверхности микробугорков задается оценкой $N_{\delta e} \cong n_{\delta e} \Omega_{\delta}$, что определяет число ПЭ, находящихся в квантовых состояниях $j = 1, 2, \dots, j_*$. Значение j_* с учетом $k_B T \cong 0.025$ эВ следует из (12): $j_* \cong \left[\sqrt{40 E_0} / (2\varepsilon) \right]$, где квадратные скобки обозначают целую часть, E_0 измеряется в эВ.

Экспериментальная проверка развиваемой теории заключается в измерении темнового тока, поэтому необходимо выразить плотность ПЭ $n_{\delta e}$ через локальную напряженность поля E_{loc} . Для этого, используя (16), запишем $n_{\delta e} = \eta_{\delta} e^{\Phi_0}$, где $\eta_{\delta} = n_0 a^3 G$. Из (3) видно, что напряженность поля на Σ со стороны оксида выражается как $E_{\pi} = E_{\pi 0} \sqrt{e^{\Phi_0} - \Phi_0 - 1}$, $E_{\pi 0} = \varphi_0 / r_D$. Используя данные таблицы видим, что в сильных полях при

$\Phi_0 \geq 5$ отношение $\Phi_0 / e^{\Phi_0} < 0.03$ и быстро уменьшается с возрастанием Φ_0 . Поэтому при $\Phi_0 > 5$ можно считать $E_{\pi} = E_{\pi 0} e^{\Phi_0/2}$. В этом случае имеет место $n_{\delta e} = \eta_{\delta} e^{\Phi_0} = \eta_{\delta} [E_{\pi} / E_{\pi 0}]^2$. Наконец, согласно граничным условиям для напряженности поля на Σ : $\varepsilon_{\pi} E_{\pi} = \varepsilon E_{loc}$ (см. рис. 2), получим при $B > 20$ (или $E_{loc} > 20 E_*$)

$$n_{\delta e} = \eta_{\delta} E_{loc}^2, \eta_{\delta} = n_0 a^3 G [\varepsilon / (\varepsilon_{\pi} E_{\pi 0})]^2. \quad (18)$$

Таким образом, плотность ПЭ в достаточно сильных полях (параметр $B > 5$ в таблице) пропорциональна квадрату напряженности внешнего электрического поля. С физической точки зрения квадратичная зависимость по полю (18) аналогична так называемому эффекту Мотта–Герни [10, с. 352], в котором ток J квадратичен по прикладываемому напряжению U : $J \sim U^2$.

ИНЖЕКЦИОННЫЕ ТОКИ ИОНОВ С КАТОДА

Так как захват ПЭ происходит вне акцепторной зоны электрода, то можно не учитывать процессы химической адсорбции [16, 17] и процесс ионизации может быть представлен в виде



где X — электроноакцептор (в воздухе O_2); e_s^- — обозначает ПЭ; k_X — константа скорости реакции; X^- — свободный ион, мигрирующий в электрическом поле к аноду (в воздухе ионы O_2^-).

Выражение (19) определяет инжекцию зарядов на кончике микроострия. Скорость $\dot{\xi}_{\delta}$ реакции (19) задает локальную плотность инжекционного тока

$$i_{\delta} = \dot{\xi}_{\delta} = k_X c_X n_{\delta e}, \quad (20)$$

где c_X — объемная концентрация молекул X .

В схеме на рис. 3 молекулы X не вступают во взаимодействие с электродом, а так как электроны совершают быстрый переход, то молекулы X можно считать неподвижными (адиабатическое приближение). В этом случае константу k_X можно оценить, основываясь на теории физической кинетики [18], в которой скорость захвата электронов выражается как $\dot{\xi}_{\delta} = \sigma_X V_e c_X n_{ve}$, где V_e — скорость электронов и σ_X — сечение их захвата, n_{ve} — объемная концентрация электронов на кончике микроострия, связанная с их поверхностной плотностью $n_{\delta e}$ соотношением $n_{ve} l_{\delta} = n_{\delta e}$. Отсюда и из (20) получаем $k_X = \sigma_X V_e / l_{\delta}$.

Усредненная плотность тока i на S в области значений полей $B = \frac{E_{loc}}{E_*} \geq 5$, $E_* = \frac{en_0 r_D}{\varepsilon \varepsilon_0}$ выражается как

$$i = b_i n_i E, \quad (21)$$

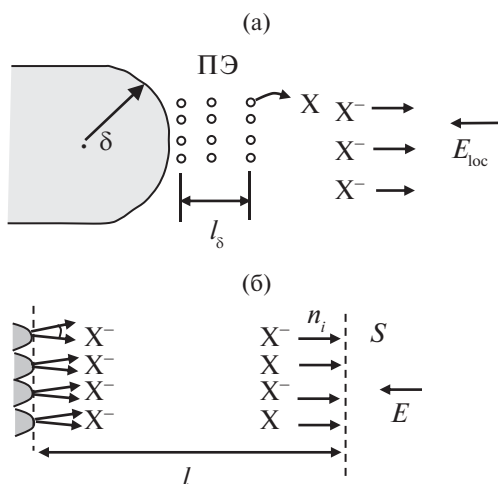


Рис. 3. Схема расчета катодной ионизации вблизи кончика микроострия (а) и воображаемой гладкой поверхности S (б): l_{δ} — толщина слоя ПЭ, l — расстояние от шероховатого электрода, на котором поле однородно.

где n_i — концентрация инжектируемых ионов на эффективной гладкой поверхности S , b_i — их подвижность.

Для нахождения связи между локальной плотностью тока на микробугорке i_δ со средней плотностью тока i на эффективной гладкой поверхности S проведем следующие рассуждения. Введем среднюю площадь поверхности микробугорков Ω_δ и их число N_δ на эффективной поверхности S . Тогда суммарная площадь микробугорков на S будет $S_\delta = \Omega_\delta N_\delta$. Записывая баланс тока в виде $J = i_\delta S_\delta = iS$ с учетом (20) находим искомую связь

$$i = i_\delta n_\delta = k_X c_X n_\delta E_{\text{loc}}^2 = \xi_c c_X E^2,$$

$$\xi_c = k_X n_\delta \eta_\delta \beta^2, \quad \eta_\delta = n_o a^3 G [\varepsilon / (\varepsilon_n E_{n0})]^2, \quad (22)$$

где $\eta_\delta = S_\delta / S$ — доля площади микробугорков на эффективной поверхности S . Если исходить из числа микробугорков на рис. 1, то $N_\delta \approx 100$, средний размер $\delta \sim 0.1$ мкм, т.е. $\Omega_\delta \approx 10^{-8}$ см², $S = 4 \times 10^{-8}$ см², откуда $\eta_\delta \approx 0.25$. Из (21), (22) получаем выражение для концентрации ионов X^- на эффективной поверхности S катода

$$n_i = \eta_i E, \quad \eta_i = \xi_c c_X / b_i. \quad (23)$$

Соотношения (22), (23) являются эквивалентными граничными условиями для потока i и концентрации n_i в неполярных жидких диэлектриках на эффективной гладкой поверхности катода, на которой происходит электрохимическая инжекция, обусловленная электроноакцепторной примесью [6].

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

ВАХ темного тока в воздухе. Экспериментальная проверка предложенной теории в воздухе заключается в измерении темного тока в системе стальной шарик (радиус $r_o = 1$ мм) — плоскость с межэлектродным расстоянием $h = 0.2$ мм (рис. 4а). Отметим, что при генерации зарядов в процессе (19) ток выражается согласно (20), в котором $n_{\delta e} = \eta_\delta e^{\Phi_0}$, а параметр η_δ от напряжения E_{loc} не зависит. Поэтому зависимость темного тока от напряжения E_{loc} задается множителем $e^{\Phi_0} = i / (k_X c_X n_\delta \eta_\delta)$. Зависимость e^{Φ_0} от напряжения E_{loc} определяется параметром $B = E_{\text{loc}} / E_*$ и представлена графиком на рис. 4а. Сравнивая эти данные с экспериментальными ВАХ на рис. 4б, можно видеть, что с ростом напряжения ток монотонно увеличивается близко к квадратичному закону (22).

ВАХ в жидких диэлектриках. Наиболее полно концепция ПЭ проявляется в растворе ТМ + I_2 , в котором йод является электроноакцепторной примесью. Обычная процедура приготовления растворов заключается в предварительной суш-

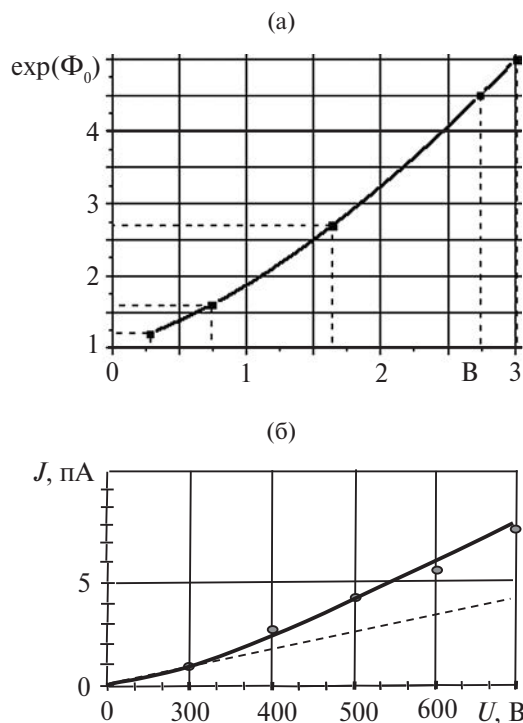


Рис. 4. Теоретическая (а) и экспериментальная (б) зависимости от напряжения.

ке, фильтрации и электроочистке исходной жидкости, а затем происходит растворение активной примеси так, чтобы проводимость раствора увеличивалась, по крайней мере, на два порядка. Относительно растворов с йодом отметим, что кристаллический йод растворяется в углеводородах молекулярно, так что в растворе йод находится в виде молекулярных комплексов $M_n I_2$, где n — число связанных молекул растворителя. При этом молекула йода в молекулярном комплексе может захватывать электрон у молекулы M , образуя ионную пару, часть пар благодаря термическим флуктуациям распадается на свободные ионы. Это обуславливает объемную ионизацию ЖД. Контактный же процесс связан с захватом электронов молекулярными комплексами с поверхностей электродов, что обуславливает электрохимическую инжекцию зарядов.

Эксперименты при геометрии плоского конденсатора [19]. Использовались растворы ТМ + I_2 , которые готовились добавлением в ТМ капель насыщенного раствора ТМ + I_2 , объемом $v_0 = 1.78$ мм³ и концентрацией $I_2 c_n = 4.2 \times 10^{18}$ см⁻³ с помощью микробюретки (процедура титрования). Очисткой и сушкой ТМ доводился до проводимости, при которой σ на начальных участках ВАХ была $(3.75-4.2) \times 10^{-14}$ См/см. Число молекул I_2 в капле составляло $N_k = 7.5 \times 10^{16}$. Концентрация I_2 при добавлении i капель определялась как $c_i = i N_k / (V_0 + i v_0)$, где $V_0 = 26.88$ см³ — на-

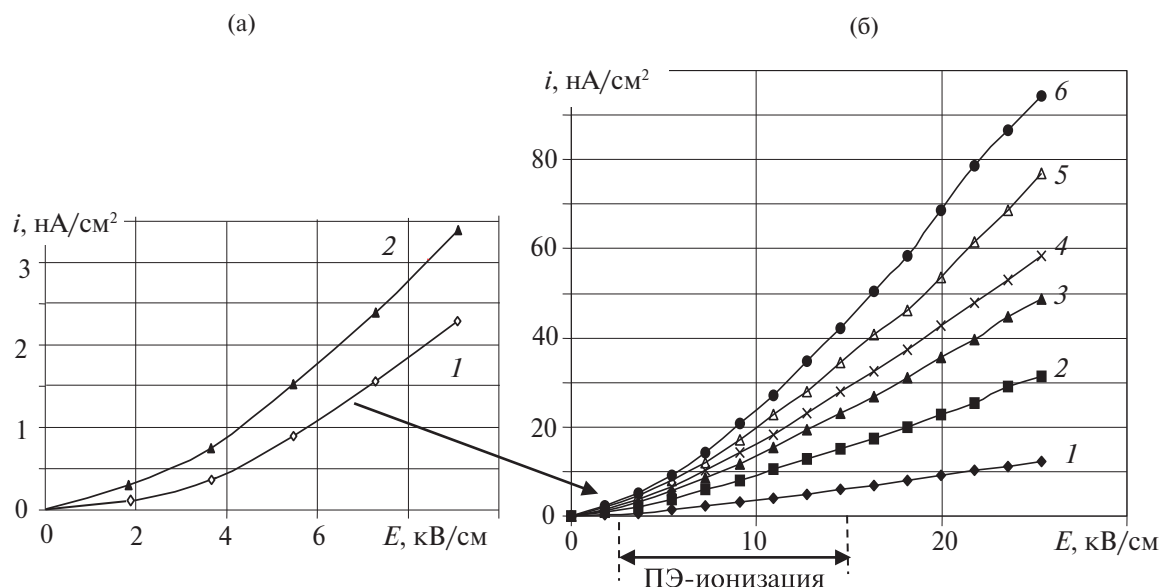


Рис. 5. ВАХ ТМ + I₂ при Тi-электродах: (а) – начальные участки ВАХ: 1 – чистое ТМ, 2 – $c = 0.28 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; (б) – при различных концентрациях I₂: 1 – $c = 0.28 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 2 – 1.38, 3 – 2.8, 4 – 3.87, 5 – 4.96, 6 – 5.51.

чальный объем чистого ТМ. Коэффициент электропроводности σ в ТМ + I₂ измерялся по линейному участку ВАХ при малых напряженностях поля $E \leq 2$ кВ/см (рис. 5а). Зависимость σ от c (концентрация I₂) представлена на рис. 6, из которого видно, что проводимость раствора ТМ + I₂ увеличилась на два порядка по сравнению с проводимостью очищенного ТМ, т.е. обусловлена электроотрицательными молекулами йода. Отметим, что закономерности электропроводности при Си-электродах резко отличаются от случая Тi-электродов, о чем свидетельствуют ампер-временные характеристики [6]. Именно, при Тi-электродах в пределах до 4 ч ток практически не уменьшается при любых концентрациях I₂. Поэтому использовались Тi-электроды.

Экспериментальные данные на рис. 5, 6 показывают линейную зависимость тока от концентрации молекул йода только в области достаточно больших концентраций $c > 10^{17} \text{ см}^{-3}$. ВАХ квадратична по напряженности в диапазоне $2 < E < 15$ кВ/см. Эти данные указывают на согласие эксперимента с теоретической зависимостью тока (22) от концентрации электроноакцептора и напряженности поля. Расхождения с экспериментом можно объяснить тем, что при больших напряженностях на ионообразование начинают влиять объемные процессы, такие как образование комплексных ионов и распад ионных пар (эффект Онзагера) [20, 21].

Для определения константы инжекции ξ_c в (22) было проведено высокоточное измерение ВАХ с помощью пикоамперметра Keithley 6487 для раствора ТМ + I₂, результаты которого пред-

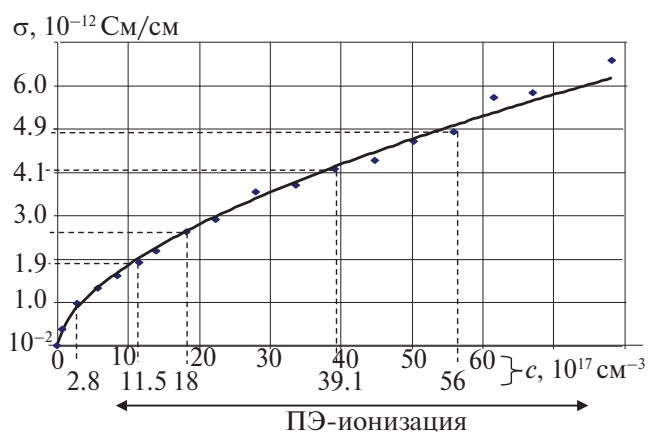


Рис. 6. Зависимость проводимости ТМ + I₂ от концентрации c молекул I₂.

ставлены на рис. 7. Коэффициент инжекции по току ξ_c , вычисленный при концентрации йода $c_x = 5.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, равен $\xi_c = 3.2 \times 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{В}^2 \text{ с})$. Измерения i_1 , i_2 выполнялись друг за другом, в случае 1 – с интервалом 30 мин, в случае 2 – непосредственно одно за другим. На снятие одной ВАХ затрачивалось около 15 мин.

Эксперименты при цилиндрическом конденсаторе с полярными ЖД. Закономерность $J \sim U^2$ проявляется не только в случае растворов ЖД, но и при технических ЖД и разных геометриях электродов. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты исследований по измерению ВАХ ТМ + I₂ в цилиндрическом конденсаторе и ВАХ бромбензола в плоском конденсаторе. Отметим, что отчетливо видны линейный

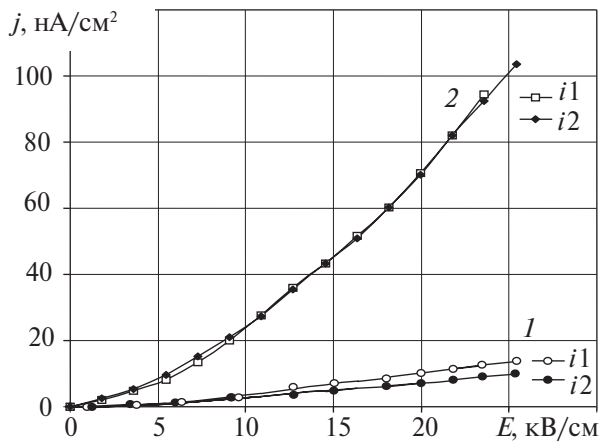


Рис. 7. ВАХ высушенного за двое суток ТМ без I_2 (1) и ТМ + I_2 при $c = 5.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (2).

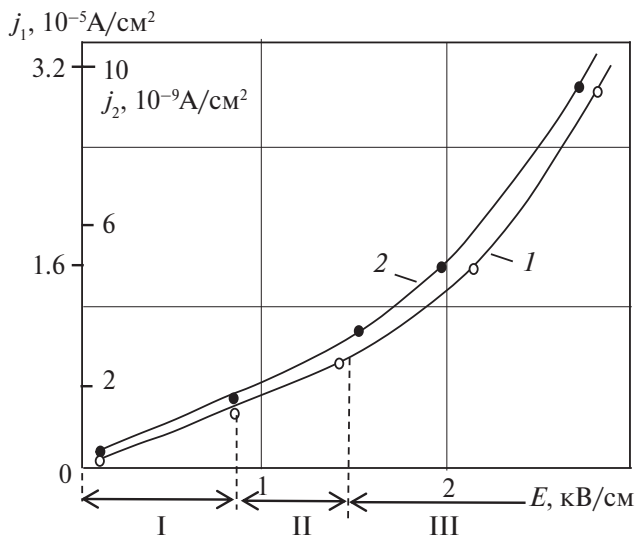


Рис. 8. ВАХ бромбензола (1) в плоском конденсаторе [22] и ТМ + I_2 (2) в цилиндрическом конденсаторе с радиусами Си электродов $R_1 = 0.025 \text{ см}$, $R_2 = 0.92 \text{ см}$ и $E = U/[R_1 \ln(R_2/R_1)]$ [23].

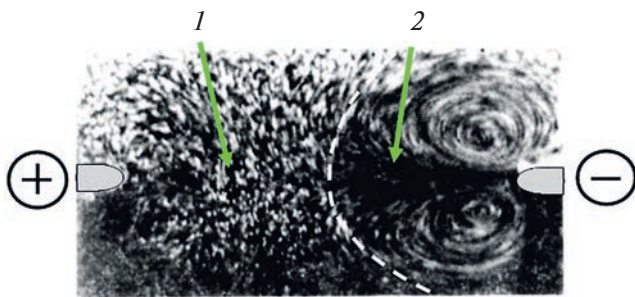


Рис. 9. ЭГД-течение в системе двух параллельных медных проволоочек диаметром 1 мм в ТМ + I_2 [23]: области омической (1) и инжекционной (2) проводимостей, штриховая линия — граница между областями.

участок (I), соответствующий омической проводимости, участок смешанной проводимости (II) и участок инжекционной проводимости (III) с квадратичной по полю ВАХ.

Наличие зон смешенных проводимостей показано на рис. 9 [23], а именно, в омической области, контактирующей с анодом, нет объемного заряда, а в инжекционной области развивается вихревое течение за счет отталкивания отрицательных ионов от катода.

Резюмируя сказанное, отметим, что информация по ВАХ дает качественное объяснение закономерностей электропроводности, так как на проводимость влияют: 1) концентрация йода, обуславливающая объемную ионизацию и формирующая в слабых полях омическую проводимость; 2) величина напряженности поля, обуславливающая инжекционную проводимость в сильных полях, которая также зависит от концентрации йода и, наконец, от конвективного переноса зарядов электрогидродинамических (ЭГД) течений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена теория ПЭ на отрицательных электродах, которая основывается на следующих положениях. Окисленная поверхность металлического электрода рассматривается как металлизированный полупроводник, электроны в зоне проводимости которого совершают безбарьерный переход в квантовые поверхностные состояния. Квантование происходит под действием потенциала сил изображения. ПЭ рассматриваются как затравочные электроны, захват которых в воздухе формирует ионы O_2^- , а в растворах жидких диэлектриков с электроноакцепторной примесью X — ионы X^- . ПЭ играют определяющую роль в развитии коронного разряда в газах, а в жидких диэлектриках генерируют инжекционную проводимость. Полученные аналитические выражения для инжекционных токов (22) согласуются с экспериментальными данными как в газах (рис. 4), так и в растворах ЖД (рис. 7).

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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский В.Н., Литовченко В.Г. Перенос электронов и дырок у поверхности полупроводников. Киев: Наукова думка, 1985. 190 с.
2. Волков В.А., Петров В.А., Сандомирский В.Б. Поверхность с высокими кристаллографическими

- индексами — сверхрешетка для двумерных электронов // УФН. 1980. Т. 131. № 3. С. 423.
3. Шикин В.Б., Монарха Ю.П. Двумерные заряженные системы в гелии. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. 160 с.
 4. Жакин А.И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках // УФН. 2006. Т. 176. № 3. С. 289.
 5. Zhakin A.I. Surface Electrons: Theory and EHD Application // Surface Eng. Appl. Electrochem. 2023. V. 59. № 5. P. 601.
 6. 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.
 7. Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах // УФН. 1983. Т. 139. Вып. 2. С. 265.
 8. Месяц Г.А. Эктон — лавина электронов из металла // УФН. 1995. Т. 165. № 6. С. 601.
 9. Жакин А.И., Кузько А.Е. Ионизационные процессы в электродной системе отрицательная игла—плоскость. Эксперимент // ТВТ. 2024. Т. 62. № 5. С. 643.
 10. Технология тонких пленок. Спр. / Под ред. Майсела Л., Глэнга Р. Пер. с англ. Т. 2. М.: Сов. Радио, 1977. 768 с.
 11. Дэвис Д.А. Волны, атомы и твердые тела. Киев: Наукова думка, 1981. 284 с.
 12. Кузько А.Е., Жакин А.И. Микро- и наномасштабные и изменения поверхности электродов при электроконвекции // Необратимые процессы в природе и технике. Тр. VI Всерос. конф. 26—28 января 2011. М., 2011. С. 271.
 13. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
 14. Киселев И.Ф., Козлов С.Н., Затеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Наука, 1999. 284 с.
 15. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Высшая школа, 1961. 512 с.
 16. Ушаков В.Я., Климкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. Пробой жидкостей при импульсном напряжении. Томск: НТЛ, 2005. 488 с.
 17. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
 18. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
 19. Жакин А.И., Кузько А.Е. Высоковольтная деградация электродов, обусловленная электрохимической инжекцией в жидких диэлектриках // Электронная обработка материалов. 2021. № 57(6). С. 36.
 20. Жакин А.И. Кинетика агрегирования в неполярных жидких диэлектриках // Электронная обработка материалов. 2015. № 51(4). С. 49.
 21. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках // УФН. 2003. Т. 173. № 1. С. 51.
 22. Жакин А.И., Тарапов И.Е., Федоненко А.И. Экспериментальное изучение механизма проводимости полярных жидких диэлектриков // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 37.
 23. Жакин А.И., Федоненко А.И. Экспериментальное исследование влияния примеси на проводимость неполярного жидкого диэлектрика // Электронная обработка материалов. 1983. № 4. С. 41.

ДАВЛЕНИЕ И ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ АСИММЕТРИЧНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЫ В ПРИБЛИЖЕНИИ ПУАССОНА–БОЛЬЦМАНА В КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ПОЛОСТИ

© 2024 г. И. А. Мартынова^{1, 2, *}, И. Л. Иосилевский^{1, 2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

*E-mail: martina1204@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.09.2024 г.

После доработки 30.09.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

В данной работе рассмотрена двухкомпонентная равновесная асимметричная комплексная плазма макроионов конечных размеров с зарядами Z ($Z \gg 1$) и точечных противоположно заряженных микроионов с единичными зарядами. В рамках приближения Пуассона–Больцмана в корреляционной полости рассчитано давление в системе. Приведенный расчет построен на основе вычисления удельной энергии взаимодействия всех частиц (макроионов и микроионов) друг с другом и удельной свободной энергии Гельмгольца. Показано, что давление системы и изотермическая сжимаемость плазмы являются положительными во всем диапазоне концентраций макроионов.

DOI: 10.31857/S0040364424060042

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена изучению термодинамической устойчивости комплексной плазмы и, в частности, расчету ее уравнения состояния (УРС). Комплексная плазма имеет достаточно много видов, среди которых коллоидная плазма [1,2], плазма с конденсированной дисперсной фазой [3], атмосфера белых карликов [4], пылевая плазма серебристых облаков [5], газоразрядная пылевая плазма [6], плазма пылевых частиц в космосе [7] и многие другие. В качестве модели рассматривается двухкомпонентная равновесная система классических макроионов с зарядовыми числами Z ($Z \gg 1$) и радиусом R_Z и точечных противоположно заряженных микроионов с единичными зарядами. Результаты данной работы в наибольшей степени применимы к коллоидной плазме, где характерные параметры имеют следующие значения: зарядовые числа (далее – заряды) макроиона $Z \sim 10^2$ – 10^4 , радиус макроиона $R_Z \sim 0.1$ – 10 мкм, концентрация макроионов $n_Z \sim 10^5$ – 10^9 см⁻³. Плазма является равновесной с температурой, близкой к комнатной.

Данная работа является продолжением работы [8], где определялись УРС двухкомпонент-

ной комплексной плазмы и знак изотермической сжимаемости в модели средней ячейки Вигнера–Зейтца в приближении Пуассона–Больцмана (ПБ). Задача получения знаков давления и изотермической сжимаемости являлась своеобразной верификацией результатов, полученных в статьях [9,10], где на основе использования уравнений состояния [11,12] предсказывалось существование заметных зон с отрицательным давлением и отрицательной сжимаемостью в значительной области характерных параметров комплексной плазмы. Такой вывод означал возможность существования фазовых расслоений на фазовой диаграмме комплексной плазмы [13]. Однако при подходе, описанном в статье [8], давление системы всегда остается положительным. Известно, что для проявления физического механизма эффективной энергии связи необходимо выйти за пределы приближения средней ячейки Вигнера–Зейтца. Это сделано в данной работе, где рассматривается приближение Пуассона–Больцмана в корреляционной полости.

Авторы полагают, что выводы УРС в данной работе и в статьях [11,12] имеют два основных отличия. Наиболее существенное из них заключается в том, что в данной работе в рамках прибли-

жения ПБ внутри корреляционной полости учитывается эффект нелинейности корреляций макроионов и микроионов друг с другом, в то время как в работах [11,12] для описания этих корреляций использовалось линеаризованное дебаевское приближение. Другим отличием является то, что в данной работе учтено влияние конечного радиуса макроионов, тогда как в работах [11,12] рассматривались точечные макроионы.

В настоящей работе рассчитывается давление в системе путем вычисления удельной поправки на неидеальность для энергии взаимодействия всех частиц (и макроионов, и микроионов), а затем удельной поправки на неидеальность для свободной энергии Гельмгольца. Ранее было показано [14], что учет нелинейного экранирования в рамках приближения ПБ в корреляционной области заметным образом отражается на величине энергии взаимодействия по сравнению с результатами, полученными в работах [11,12] с использованием линеаризованного приближения.

Указанный эффект нелинейного экранирования макроионов микроионами следует учитывать, если нарушается условие линеаризации $|\varphi_{\text{sum}}(r)/(kT)| < 1$, где $\varphi_{\text{sum}}(r)$ — средний электростатический потенциал, создаваемый всеми микро- и макроионами. Для учета этого эффекта обычно используется приближение ПБ. Численное и (или) аналитическое решения уравнения ПБ приведены в ряде работ (см., например, [3, 15–20]). В работах [17–19] было показано хорошее согласие численных результатов выше-названных работ.

ПРИБЛИЖЕНИЕ ПУАССОНА–БОЛЬЦМАНА В КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ПОЛОСТИ

Основная идея корреляционной полости и соответствующее «нормализованное дебаевское приближение» в приложении к модели однокомпонентной плазмы были предложены в работе [21] (см. подробнее [22]), а позже независимо предложены в работе [23]. Обобщение подхода [21] в приложении к многокомпонентной реальной плазме были развиты позже в работах [24–26] и др.

В приложении к комплексной плазме макро- и микроионов обобщение подхода [21,23] и соответствующее приближение были развиты в работе [11], где для такой плазмы была построена теоретическая модель корреляционной полости и получены численные результаты для уравнения состояния такой плазмы.

Суть рассматриваемого приближения заключается в том, что в некоторой окрестности пробного макроиона, называемой корреляционной полостью, находятся только микроионы (макроионы там отсутствуют). Так исправляется из-

вестная некорректность линеаризованного дебаевского приближения — проблема отрицательной концентрации макроионов на близких к пробному макроиону расстояниях. Это означает, что в пределах корреляционной полости с радиусом h концентрация макроионов полагается равной нулю, а вне полости описывается линеаризованным дебаевским приближением

$$n_{\text{macro}}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq h, \\ n_Z \left(1 + \frac{Ze\varphi_{\text{out}}(r)}{kT} \right), & r \geq h. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь n_Z — средняя концентрация макроионов в объеме системы V ; $\varphi_{\text{out}}(r)$ — средний электростатический потенциал, создаваемый вне полости макроионами и микроионами, макроионы имеют отрицательные заряды $-Z$ ($Z > 0$), микроионы — положительные единичные заряды; система электронейтральна $Zn_Z = n_i$, где n_i — средняя концентрация микроионов в объеме V ; T — температура системы. Макроионы имеют радиус $R_Z > 0$, микроионы точечные. Сшивая концентрации (1) на границе полости, получаем

$$e\varphi_{\text{out}}(h)/(kT) = -1/Z. \quad (2)$$

Как было указано во Введении, в статье [11] для описания корреляций макро- и микроионов использовалось дебаевское приближение. В данной работе предполагается, что внутри полости микроионы имеют больцмановское распределение. В силу малости потенциала в (2) снаружи полости оно дебаевское:

$$n_{\text{micro}}(r) = \begin{cases} n_{i0} \exp\left(-\left(\frac{e\varphi(r)}{kT} - \frac{e\varphi(h)}{kT}\right)\right), & r \leq h, \\ n_i \left(1 - \frac{e\varphi_{\text{out}}(r)}{kT} \right), & r \geq h, \end{cases} \quad (3)$$

где n_{i0} — концентрация микроионов на границе полости; $\varphi(r)$ — средний электростатический потенциал, создаваемый макроионами и микроионами внутри полости. Сшивая концентрации микроионов (3) на границе полости, получаем

$$n_{i0} = (Z+1)n_Z.$$

Средний электростатический потенциал, создаваемый вне полости микроионами и макроионами имеет вид

$$\varphi_{\text{out}}(r) = \frac{D}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{Dout}}}\right),$$

где D — константа, r_{Dout} — дебаевский радиус вне полости:

$$r_{\text{Dout}} = \left(\frac{4\pi e^2}{kT} (Z^2 n_Z + n_i) \right)^{-1/2}. \quad (4)$$

Средние электростатические потенциалы на границе полости равны

$$\varphi(h) = \varphi_{\text{out}}(h).$$

Напряженность внутри полости

$$E(r) = \frac{e}{r^2} \left(-Z + \int_{R_Z}^r n_{\text{micro}}(r) 4\pi r^2 dr \right).$$

Учитывая, что

$$E(r) = -\frac{d\varphi(r)}{dr},$$

условие сшивки для напряженностей на границе полости имеет вид

$$\frac{e}{h^2} \left(-Z + \int_{R_Z}^h n_i(r) 4\pi r^2 dr \right) = -\varphi'_{\text{out}}(h).$$

Более подробно это приближение и решение полученной системы уравнений рассматривались в работе [14].

УДЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И УДЕЛЬНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

В [14] при постановке задачи с одним выделенным макроионом в начале координат и учетом электронейтральности всей системы $N_i = ZN_Z$, где N_Z и N_i — число макроионов и микроионов в указанном объеме V , энергию взаимодействия можно представить следующим образом [14]:

$$\begin{aligned} U_{\text{ex}}(V, T, N_Z) = & U_{Zi^{\text{in}}}(V, T, N_Z) + \\ & + U_{i^{\text{in}}i^{\text{in}}}(V, T, N_Z) + U_{ZZ^{\text{out}}}(V, T, N_Z) + \\ & + U_{i^{\text{in}}Z^{\text{out}}}(V, T, N_Z) + U_{Zi^{\text{out}}}(V, T, N_Z) + \\ & + U_{i^{\text{in}}i^{\text{out}}}(V, T, N_Z) + U_{Z^{\text{out}}Z^{\text{out}}}(V, T, N_Z) + \\ & + U_{i^{\text{out}}i^{\text{out}}}(V, T, N_Z) + U_{Z^{\text{out}}i^{\text{out}}}(V, T, N_Z). \end{aligned}$$

Здесь два первых члена учитывают кулоновскую энергию взаимодействия макро- и микроионов внутри корреляционной полости выделенного макроиона. Третий член $U_{ZZ^{\text{out}}}(V, T, N_Z)$ учитывает энергию взаимодействия выделенного макроиона с внешними макроионами, четвертое слагаемое $U_{i^{\text{in}}Z^{\text{out}}}(V, T, N_Z)$ учитывает энергию взаимодействия микроионов внутри полости вокруг выделенного макроиона («внутренних») с макроионами вне полости («внешними»). Соответственно, члены $U_{Zi^{\text{out}}}(V, T, N_Z)$ и $U_{i^{\text{in}}i^{\text{out}}}(V, T, N_Z)$ учитывают взаимодействие внутренних макроионов и микроионов выделенного макроиона с микроионами вне полости. Член $U_{Z^{\text{out}}Z^{\text{out}}}(V, T, N_Z)$ учитывает кулоновское взаимодействие друг с другом внешних макроионов,

а член $U_{i^{\text{out}}i^{\text{out}}}(V, T, N_Z)$ — кулоновское взаимодействие друг с другом внешних микроионов. Наконец, член $U_{Z^{\text{out}}i^{\text{out}}}(V, T, N_Z)$ учитывает кулоновское взаимодействие внешних макроионов с внешними микроионами.

Введем удельную (на один макроион) безразмерную кулоновскую поправку на неидеальность для энергии взаимодействия

$$u_{\text{ex}}(T, n_Z) \equiv U_{\text{ex}}(V, T, N_Z) / (N_Z kT).$$

В рассматриваемом приближении вокруг каждого макроиона находится корреляционная полость, внутри которой отсутствуют другие макроионы. Тогда для удельной кулоновской поправки на неидеальность для энергии взаимодействия всей системы можем записать

$$\begin{aligned} u_{\text{ex}}(T, n_Z) = & u_{Zi^{\text{in}}}(T, n_Z) + u_{i^{\text{in}}i^{\text{in}}}(T, n_Z) + \\ & + u_{ZZ^{\text{out}}}(T, n_Z) + u_{i^{\text{in}}Z^{\text{out}}}(T, n_Z) + \\ & + u_{Zi^{\text{out}}}(T, n_Z) + u_{i^{\text{in}}i^{\text{out}}}(T, n_Z). \end{aligned} \quad (5)$$

В (5) приведены удельные (на один макроион) безразмерные кулоновские поправки на неидеальность: $u_{i^{\text{in}}i^{\text{in}}}(T, n_Z)$ и $u_{ZZ^{\text{in}}}(T, n_Z)$ — для энергии взаимодействия внутренних макроионов и микроионов в каждой полости; $u_{ZZ^{\text{out}}}(T, n_Z)$ и $u_{i^{\text{in}}Z^{\text{out}}}(T, n_Z)$ — для энергии взаимодействия внутренних макроионов и микроионов каждой полости с внешними макроионами; $u_{Zi^{\text{out}}}(T, n_Z)$ и $u_{i^{\text{in}}i^{\text{out}}}(T, n_Z)$ — для энергии взаимодействия внутренних макроионов и микроионов каждой полости с внешними микроионами.

Первые два слагаемых (5) можно записать следующим образом (см. подробнее [14]):

$$\begin{aligned} u_{i^{\text{in}}i^{\text{in}}}(T, n_Z) = & \frac{e^2}{2kT} \int_{R_Z}^h \varphi_i(r) n_{\text{micro}}(r) 4\pi r^2 dr, \\ u_{Zi^{\text{in}}}(T, n_Z) = & -\frac{Ze^2}{kT} \varphi_i(R_Z), \end{aligned}$$

где $\varphi_i(r)$ — потенциал, создаваемый внутренними микроионами

$$\varphi_{i^{\text{in}}}(r) \Big|_{r \leq h} = \frac{eq_{i^{\text{in}}}}{r} + \int_{r \leq h}^h \frac{eq_{i^{\text{in}}}(r_1)}{r_1^2} dr_1,$$

$$\text{где} \quad q_{i^{\text{in}}}(r) = \int_{R_Z}^r n_{\text{micro}}(r) 4\pi r^2 dr,$$

$$q_{i^{\text{in}}} = \int_{R_Z}^h n_{\text{micro}}(r) 4\pi r^2 dr.$$

$$\text{Тогда} \quad \varphi_{i^{\text{in}}}(r) \Big|_{r \geq h} = \frac{eq_{i^{\text{in}}}}{r}.$$

Слагаемые, описывающие кулоновские поправки на неидеальность для энергии взаимо-

действия внешних и внутренних частиц между собой:

$$u_{ZZ\text{out}}(T, n_Z) = \frac{1}{kT} \int_h^{r_V} \frac{-Ze}{r} (-Ze) n_{\text{macro}}(r) 4\pi r^2 dr,$$

где r_V – расстояние от центра макроиона полости такое, что $4\pi r_V^3 / 3 = V$,

$$u_{i\text{in}Z\text{out}}(T, n_Z) = \frac{1}{kT} \int_h^{r_V} \varphi_{i\text{in}}(r) (-Ze) n_{\text{macro}}(r) 4\pi r^2 dr,$$

$$u_{Zi\text{out}}(T, n_Z) = \frac{1}{kT} \int_h^{r_V} \frac{-Ze}{r} (-Ze) n_{\text{micro}}(r) 4\pi r^2 dr,$$

$$u_{i\text{in}i\text{out}}(T, n_Z) = \frac{1}{kT} \int_h^{r_V} \varphi_{i\text{in}}(r) e n_{\text{micro}}(r) 4\pi r^2 dr.$$

Просуммировав эти четыре слагаемых, получим

$$u_{i\text{in}Z\text{out}}(T, n_Z) + u_{i\text{in}i\text{out}}(T, n_Z) + u_{ZZ\text{out}}(T, n_Z) + u_{Zi\text{out}}(T, n_Z) = \frac{e^2}{kT} h r_{\text{Dout}} n_Z 4\pi (Z+1) (q_{i\text{in}} - Z).$$

В данной работе приведен алгоритм расчета энергии взаимодействия макроионов друг с другом и с микроионами, где учитывается, что все макроионы имеют так называемые «голые» заряды Z . Это является упрощением более сложной задачи, где проводится деление всех микроионов на свободные и связанные и рассматриваются макроионы с эффективными зарядами Z^* . Пример проведения указанной процедуры деления и введения эффективного заряда макроиона в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости рассмотрен в работе [27]. В частности, выводы, сделанные там, позволяют утверждать, что в рассматриваемом приближении вследствие учета уменьшения за пределами полости эффективного заряда макроиона Z^* по сравнению с исходным Z получен существенно больший размер дебаевского радиуса r_{Dout}^* , учитывающего экранирование внешними макроионами и внешними микроионами, чем r_{Dout} в (4).

Введем удельную (на один макроион) безразмерную кулоновскую поправку на неидеальность для свободной энергии

$$f_{\text{ex}}(T, n_Z) \equiv F_{\text{ex}}(V, T, N_Z) / (N_Z kT).$$

Удельные кулоновские поправки на неидеальность для свободной энергии системы и для энергии взаимодействия системы связаны следующим соотношением (см. подробнее [14]):

$$f_{\text{ex}}(T, n_Z) = \int_T^{T_1} \frac{u_{\text{ex}}(T', n_Z)}{T'} d(T') + f_{\text{ex}}(T_1, n_Z),$$

где $f_{\text{ex}}(T_1, V)$ – удельная кулоновская поправка на неидеальность свободной энергии системы при некой известной температуре $T_1 > T$.

При повышении температуры радиус полости уменьшается, пока не достигнет размеров макроиона. Сжатие полости можно объяснить тем, что при повышении температуры в рассматриваемом приближении концентрация свободных микроионов остается неизменной (см. предыдущий раздел), а число связанных микроионов уменьшается. Когда температура достигнет такого значения, что полость полностью сожмется, вся система будет описываться так называемым «предельным» линеаризованным дебаевским приближением, но с макроионами, имеющими конечные размеры. В этом приближении (см., например, [24])

$$f_{\text{ex}}(T_1, n_Z) = \frac{\Gamma_D}{3n_Z} (n_i + n_Z Z^2),$$

где Γ_D – дебаевский параметр неидеальности

$$\Gamma_D = \frac{e^2}{r_{\text{Dout}} kT_1}.$$

На рис. 1 приведены удельные кулоновские поправки на неидеальность для энергии взаимодействия $u_{\text{ex}}(T, n_Z)$ и свободной энергии $f_{\text{ex}}(T, n_Z)$ (далее при описании графиков аргументы опускаются) для заряда $Z = 100$ в рамках приближения ПБ в ячейке Вигнера–Зейтца и в приближении ПБ в корреляционной полости. Здесь выбран небольшой заряд (по сравнению с остальными) из диапазона характерных зарядов макроиона, чтобы не выйти далеко за пределы применимости дебаевского приближения, которое используется в задаче за пределами полости. Приближение Дебая–Хюккеля применимо, если в пределах дебаевского радиуса r_{Dout} помещается достаточное количество макроионов. Для оценки указанного дебаевского радиуса сравнивался со средним расстоянием между макроионами $[3/(4\pi n_Z)]^{1/3}$. Получено, что рассматриваемое приближение ПБ в корреляционной полости применимо только при достаточно небольших указанных характерных концентрациях (график приведен для всего диапазона концентраций), однако целью были приведенный ниже расчет давления в системе и определение знака изотермической сжимаемости.

Кулоновские поправки на неидеальность для обеих удельных энергий в полости и ячейке достаточно близки друг к другу, так как при указанных значениях в рассматриваемом приближении корреляционной полости почти все микроионы находятся в пределах этой полости, и она является практически электронейтральной. Также достаточно близки кулоновские поправки на

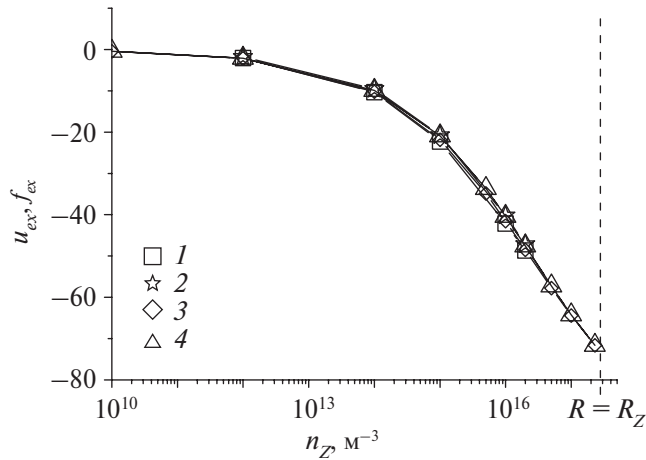


Рис. 1. Зависимость удельных (на один макроион) кулоновских поправок на неидеальность для энергии взаимодействия u_{ex} (1) и для свободной энергии f_{ex} (2) от концентрации макроионов в приближении ПБ в корреляционной полости и в средней сферической ячейке Вигнера–Зейтца (3 – u_{ex} , 4 – f_{ex}) при $Z = 100$, $kT = 0.1$ эВ, $R_Z = 1$ мкм, $\chi \approx 1.44$: штриховая линия – концентрация макроионов, соответствующая сжатию ячейки до размера макроиона.

неидеальность для удельной энергии взаимодействия и для удельной свободной энергии в каждом из указанных двух приближений (ячейка и задача с полостью). Это является особенностью рассмотрения сравнительно небольшого (по сравнению с остальными значениями) характерного заряда $Z = 100$, так как система достаточно близка к идеальной (величина контактной «глубины притяжения», создаваемой микроионами на поверхности макроиона, $\chi = Ze^2/R_Z kT$ составляет 1.44 для указанных на рис. 1 параметров). При заряде 1000 расхождение в величинах энергии достаточно существенно для большей части рассматриваемых концентраций макроионов по крайней мере в ячейке Вигнера–Зейтца (см. [8]), хотя полагается, что в задаче с полостью также можно предположить подобное значительное различие. Тем не менее величина энергии взаимодействия всегда больше свободной энергии по абсолютной величине даже на рис. 1.

ДАВЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ

Давление в системе можно рассчитать следующим образом:

$$P(T, n_Z) = - \left(\frac{\partial F(V, T, N_Z)}{\partial V} \right)_T.$$

Оно состоит из идеально-газовых вкладов макро- и микроионов и кулоновской поправки на неидеальность $P_{ex}(T, n_Z)$:

$$P(T, n_Z) = n_i kT + n_Z kT + P_{ex}(T, n_Z).$$

Безразмерное давление $p(T, n_Z) \equiv P(T, n_Z)/(n_Z kT)$ и безразмерная кулоновская поправка на неидеальность для давления $p_{ex}(T, n_Z) \equiv P_{ex}(T, n_Z)/(n_Z kT)$ тогда связаны соотношением

$$p(T, n_Z) = 1 + Z + p_{ex}(T, n_Z).$$

Дифференцирование по объему можно заменить дифференцированием по концентрации макроионов:

$$p_{ex}(T, n_Z) = n_Z \left(\frac{\partial f_{ex}(T, n_Z)}{\partial n_Z} \right)_T.$$

На рис. 2 приведены зависимости давления p и кулоновской поправки на неидеальность для давления p_{ex} в зависимости от концентрации системы в приближении ПБ в корреляционной полости и в ячейке Вигнера–Зейтца. При низких концентрациях n_Z и макроионов, и микроионов мало, и их поведение можно описать как идеально-газовое. В этом случае безразмерное давление системы стремится к величине $Z + 1$. Как отмечено в выше, макроионы взаимодействуют друг с другом не с «голым», а с эффективным зарядом, который уменьшается с ростом концентрации макроионов n_Z . Это происходит вследствие того, что при увеличении n_Z вокруг центрального макроиона полости начинает наблюдаться некоторое «сгущение» микроионов. Следовательно, определяя эффективный заряд $Z^* = Z - Z_{\text{bound}}$, где Z_{bound} – заряд связанных микроионов, можно увидеть, что значение эффективного заряда макроиона падает при увеличении n_Z . Таким образом, давление также будет па-

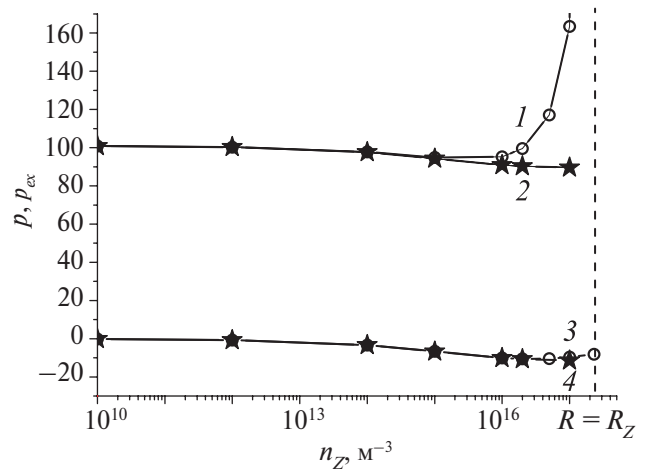


Рис. 2. Безразмерное давление в системе p (1,2) и безразмерная кулоновская поправка на неидеальность для давления p_{ex} (3,4) в зависимости от концентрации макроионов в ячейке Вигнера–Зейтца (1,3) и в приближении ПБ в корреляционной полости (2, 4) при $Z = 100$, $kT = 0.1$ эВ, $R_Z = 1$ мкм, $\chi \approx 1.44$: штриховая линия – концентрации макроионов при сжатии ячейки до размеров макроиона.

дать с ростом n_Z . Деление микроионов на свободные и связанные и определение эффективного заряда можно провести и другим образом (см., например, [2, 3, 20, 28]), так как приближение ПБ является бескорреляционным в смысле отсутствия корреляций между микроионами системы, однако это не повлияет на основной вывод о характере изменения эффективного заряда при росте концентрации макроионов. Общепринятым параметром, малость которого трактуется как возможность пренебречь корреляциями микроионов, является параметр неидеальности

$$\Gamma_{ii}(r) = \frac{e^2}{kT} \left(\frac{4\pi}{3} n_{\text{micro}}(r) \right)^{1/3},$$

который в расчетах данной работы не превышает 0.07. В действительности условием, которое адекватно описывает необходимость учета указанных корреляций, является ограничение на химический потенциал микроионов в анализе появления нелинейного эффекта проявления их корреляций в виде их разрывных пространственных профилей. Более подробно это рассмотрено в статье [29].

Давление в ячейке рассчитывалось по формуле

$$p_{\text{ws}}(T, n_Z) = 1 + \frac{Z}{1 - (R_Z/R)^3} + p_{\text{ws}ex}(T, n_Z),$$

где $p_{\text{ws}ex}(T, n_Z)$ – безразмерная кулоновская поправка на неидеальность для давления в ячейке Вигнера–Зейтца (Wigner–Seitz), R – радиус ячейки, определяемый из условия $4\pi R^3 n_Z / 3 = 1$ (подробное описание расчета давления в ячейке приведено в работе [8]). В указанной выше формуле учтено, что при таком сжатии ячейки ее радиус стремится к радиусу макроиона, давление системы начинает неограниченно возрастать. В остальном объяснение поведения кривой зависимости давления от концентрации макроионов достаточно близко к тому, как описано выше для приближения с полостью с той разницей, что ячейка Вигнера–Зейтца в отличие от полости является электронейтральной. Также в одинаковых электронейтральных, непроницаемых, не взаимодействующих и не коррелирующих друг с другом ячейках Вигнера–Зейтца давление может быть рассчитано другим способом, основанным на предположении, что в первую очередь оно определяется тем давлением, которое создается свободными микроионами системы (см. подробнее [8]). Считая вклад макроионов в давление системы много меньше вклада от микроионов, получаем

$$p = 1 + \frac{n_{i0}}{n_Z}.$$

Давление, рассчитанное этим способом, практически совпадает с давлением, рассчитанным через энергию взаимодействия и свободную энергию Гельмгольца [8].

Кулоновская поправка на неидеальность для давления является отрицательной, так как она определяется взаимодействием противоположно заряженных макроионов и микроионов. При малых концентрациях макроионов система имеет идеально-газовое поведение, но при повышении концентрации взаимодействие между частицами увеличивается по абсолютной величине, и как следствие, поправка на неидеальность ведет себя аналогично.

Таким образом, в приближении ПБ в корреляционной полости, как и в средней сферической ячейке Вигнера–Зейтца [8], давление в системе положительное во всем рассматриваемом диапазоне концентраций макроионов. Также положительный знак давления был получен в еще одном подходе к системе пылевой плазмы во всем исследуемом диапазоне параметров в работе [30].

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ПЛАЗМЫ

Изотермическая сжимаемость системы определяется как

$$\beta(T, n_Z) \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P(T, n_Z)} \right)_T.$$

Положительность изотермической сжимаемости является одним из дифференциальных условий термодинамической устойчивости [31]. В других переменных это условие можно записать как $(\partial P(T, n_Z) / \partial n_Z)_T > 0$. На рис. 3 приведена зависимость давления системы от концентрации макроионов

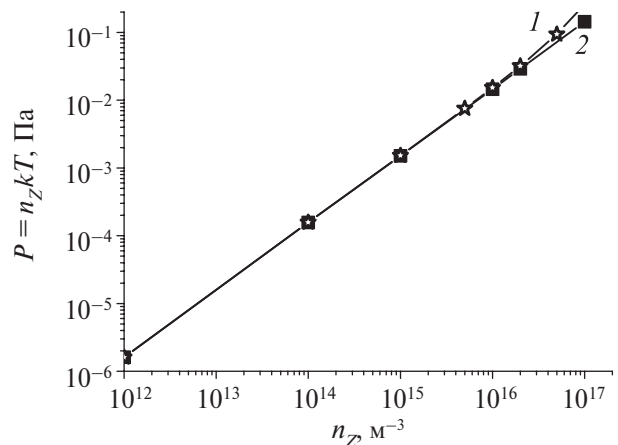


Рис. 3. Зависимость давления системы от концентрации макроионов в приближении ПБ в средней ячейке Вигнера–Зейтца (1) и в корреляционной полости (2) при $Z = 100$, $kT = 0.1$ эВ, $R_Z = 1$ мкм, $\chi \approx 1.44$.

ионов. Видно, что изотермическая сжимаемость плазмы положительна во всем приведенном диапазоне концентраций макроионов. В приближении Пуассона–Больцмана в средней ячейке Вигнера–Зейтца изотермическая сжимаемость также является положительной во всем диапазоне характерных концентраций макроионов [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовалось влияние эффекта нелинейного экранирования макроионов с большими зарядами $Z \gg 1$ микроионами в высокозарядово-асимметричной комплексной плазме на ее уравнение состояния. Показано, что при учете эффекта нелинейного экранирования внутри корреляционной полости вокруг пробного макроиона давление в системе и изотермическая сжимаемость плазмы являются положительными.

Авторы считают, что основная причина различия знаков и давления системы, и изотермической сжимаемости для значительного диапазона характерных параметров рассматриваемой плазмы в настоящей работе и в статьях [9, 10], где были использованы уравнения состояния [11, 12], состоит в том, что в работах [11, 12] для описания корреляций макроионов и микроионов использовалось линейаризованное дебаевское приближение, тогда как в данной работе учтен эффект нелинейности указанных корреляций в рамках приближения Пуассона–Больцмана внутри корреляционной полости. Кроме того, в настоящей работе также учтено влияние конечного радиуса макроионов, в то время как в работах [11, 12] макроионы считались точечными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dijkstra M., van Roij R.* Vapour–Liquid Coexistence for Purely Repulsive Point-Yukawa Fluids // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. V. 10. № 6. P. 1219.
2. *Diehl A., Barbosa M., Levin Y.* Charge Renormalization and Phase Separation in Colloidal Suspensions // *EPL.* 2001. V. 53. № 1. P. 86.
3. *Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Ионизационное равновесие в сильно неидеальной плазме с конденсированной дисперсной фазой // *ТВТ.* 1984. Т. 22. № 5. С. 833.
4. *Kenzhebekova A.I., Bastykova N.K., Kodanova S.K., Ramazanov T.S., Maiorov S.A., Moldabekov Z.A.* Destruction of a Dust Particle in the White Dwarf Atmosphere // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2020. V. 59. SHNA04.
5. *Клумов Б., Морфилл Г., Попель С.* Формирование структур в запыленной ионосфере // *ЖЭТФ.* 2005. Т. 127. № 1. С. 171.
6. *Фортон В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. Учеб. пособие. М.: Физматлит, 2004. 528 с.
7. *Кузнецов И.А., Захаров А.В., Зеленый Л.М. и др.* Пылевые частицы в космосе: возможности экспериментальных исследований // *Астроном. журн.* 2023. Т. 100. №1. С. 41.
8. *Мартынова И.А., Иосилевский И.Л.* Давление и изотермическая сжимаемость асимметричной комплексной плазмы с учетом нелинейного экранирования в модели средней ячейки Вигнера–Зейтца // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 6. С. 836.
9. *Martynova I., Iosilevskiy I.* Features of Phase Transitions in Models of Complex Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2016. V. 56. № 5. P. 432.
10. *Мартынова И.А., Иосилевский И.Л.* О сдвиге границ термодинамической неустойчивости асимметричной комплексной плазмы с учетом эффекта нелинейного экранирования // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 6. С. 817.
11. *Khrapak S., Khrapak A., Ivlev A., Morfill G.* Simple Estimation of Thermodynamic Properties of Yukawa Systems // *Phys. Rev. E.* 2014. V. 89. № 2. P. 023102.
12. *Farouki R.T., Hamaguchi S.* Thermodynamics of Strongly-coupled Yukawa Systems near the One-component-Plasma Limit. II. Molecular Dynamics Simulations // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 11. P. 9885.
13. *Hamaguchi S., Farouki R.T., Dubin D.* Triple Point of Yukawa Systems // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 56. P. 4671.
14. *Мартынова И.А., Иосилевский И.Л.* Энергия взаимодействия в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости в асимметричной комплексной плазме // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 2. С. 163.
15. *Aleksander S., Chaikin P.M., Grant P., Morales G.J., Pincus P., Hone D.* Charge Renormalization, Osmotic Pressure, and Bulk Modulus of Colloidal Crystals: Theory // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 5776.
16. *Bystrenko O., Zagorodny A.* Critical Effects in Screening of High-Z Impurities in Plasmas // *Phys. Lett. A.* 1999. V. 255. P. 325.
17. *D'yachkov L.G.* Screening of Macroions in Colloidal Plasmas: Accurate Analytical Solution of the Poisson-Boltzmann Equation // *Phys. Lett. A.* 2005. V. 340. P. 440.
18. *Martynova I.A., Iosilevskiy I.L., Shagayda A.A.* Non-linear Screening and Phase States of a Complex Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2017. V. 58. Iss. 2–3. P. 203.
19. *Martynova I., Iosilevskiy I., Shagayda A.* Macroions Nonlinear Screening in Complex Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012147.
20. *Zhukhovitskii D.I., Petrov O.F., Hyde T.W., Herdrich G., Laufer R., Dropmann M., Matthews L.S.* Electrical Conductivity of the Thermal Dusty Plasma under the Conditions of a Hybrid Plasma Environment Simulation Facility // *New J. Phys.* 2015. V. 17. 053041.
21. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л.* Проблема построения интерполяционного уравнения состояния плазмы // *Численные методы в механике сплошной среды.* 1973. Т. 4. № 5. С. 166.

22. *Иосилевский И.Л.* Эффекты неидеальности в низкотемпературной плазме. В кн.: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т.прилож. III-1 / Под ред. Старостина А.Н., Иосилевского И.Л. (под общ. ред. Фортова В.Е.). М.: Физматлит, 2004. С. 349.
23. *Nordholm S.* Simple Analysis of the Thermodynamic Properties of the One-component Plasma // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 105. № 3. P. 302.
24. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К.* Расчет термодинамики многокомпонентной неидеальной плазмы // Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы. Сб. / Ред. Иевлев В.М. М.: Наука, 1976. С.25.
25. *Иосилевский И.Л.* Об уравнении состояния плазмы // *ТВТ.* 1980. Т. 18. № 3. С.447.
26. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортвов В.Е.* Термодинамика ударно-сжатой плазмы в представлениях химической модели // Ударные волны и экстремальные состояния вещества. Сб. / Ред. Фортов В.Е., Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Фунтиков А.И. М.: Наука, 2000. С. 299.
27. *Martynova I.A., Iosilevskiy I.L.* Interaction Energy in the Poisson-Boltzmann Plus Hole Approximation in Asymmetric Complex Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 2024. V.62. №9. e202200110.
28. *Szichman H., Eliezer S., Salzmann D.* Calculation of the Moments of the Charge State Distribution in Hot and Dense Plasmas Using the Thomas-Fermi Models // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1987. V. 38. № 4. P. 281.
29. *Martynova I.A., Iosilevskiy I.L.* Macroion Effective Charge in Complex Plasmas with Regard to Microion Correlations // *Contrib. Plasma Phys.* 2024. V. 61. №2. e202000142.
30. *Филиппов А.В., Решетняк В.В., Старостин А.Н., Ткаченко И.М., Фортвов В.Е.* Исследование пылевой плазмы на основе интегрального уравнения Орнштейна–Цернике для многокомпонентной жидкости // *Письма в ЖЭТФ.* 2020. Т.110. Вып. 10. С. 658.
31. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Учеб.пособ. В 10-ти т. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2002. 616 с.

УДК 536.412:669.45'882'884

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА LiK₂Pb

© 2024 г. А. Ш. Агажанов*, Р. Н. Абдуллаев, Р. А. Хайрулин, А. Р. Хайрулин

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия***E-mail: scousekz@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 02.12.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Впервые измерены плотность и объемный коэффициент термического расширения тройного сплава LiK₂Pb эквиатомного состава в жидком состоянии. Исследования термических свойств проводились гамма-методом в интервале от температуры ликвидуса $T_L = 877$ до 1030 К. На основании полученных экспериментальных результатов разработана таблица рекомендуемых значений термических свойств расплава LiK₂Pb и рассчитана величина относительного избыточного мольного объема, которая составила примерно –25% в исследованном температурном интервале.

DOI: 10.31857/S0040364424060057

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–6] экспериментально было обнаружено, что на концентрационных зависимостях электросопротивления жидких бинарных сплавов щелочных металлов (ЩМ) со свинцом возникают острые пики при определенных стехиометрических составах. Причем в сплавах с легкими щелочными металлами (Li, Na) пики наблюдаются при концентрациях свинца 20 ат. %, а с тяжелыми щелочными металлами (K, Rb и Cs) – при эквиатомных составах. Было выявлено, что при этих концентрациях сопротивление жидкого сплава в несколько десятков раз превышает сопротивление чистых компонентов. В литературе данное явление именуется «концентрационный переход металл–неметалл» [7] и в той или иной степени наблюдается у большинства жидких систем ЩМ с поливалентными металлами 13-й, 14-й и 15-й групп. Согласно представлениям авторов [8–12], эти особенности на концентрационных зависимостях электросопротивления связаны с тенденцией к образованию ассоциированных ионных комплексов в расплавах систем, компоненты которых сильно различаются по электроотрицательности. В связи с этим происходит частичное смещение валентных электронов ЩМ к более электроотрицательным атомам. Если соотношение компонентов таково, что количества перешедших электронов достаточно для полного заполнения внешней оболочки бо-

лее электроотрицательного элемента (Pb), то химическая связь и структура расплава становятся солеподобными. В результате в таких комплексах помимо металлического типа межатомного взаимодействия в значительной степени проявляется ионная (или ионно-ковалентная) связь, а существенная часть валентных электронов оказывается «запертой», что и обуславливает появление пиков на концентрационных зависимостях электросопротивления [1–6]. Предполагается [8–12], что в жидких сплавах Pb с легкими ЩМ преобладают «октетные» ионные комплексы вида $\text{ЩМ}_4^+\text{Pb}^{4-}$, где четыре катиона ЩМ^+ располагаются вокруг одного аниона Pb^{4-} . А в жидких сплавах Pb с тяжелыми ЩМ формируются полианионные тетраэдрические кластеры $[\text{Pb}_4]^{4-}$ с общим зарядом –4, вокруг которых также кулоновскими силами удерживаются четыре катиона ЩМ^+ . Подобные кластеры в литературе именуются ионами Цинтля (Zintl), а жидкие сплавы ЩМ–Pb, содержащие указанные ассоциированные комплексы, называются ионными расплавами [8, 9]. Результаты экспериментов по дифракции нейтронов в расплавах ЩМ–Pb косвенно подтверждают существующие представления о структуре этих систем [8, 11]. Формирование химического ближнего порядка в виде комплексов помимо локализации валентных электронов также приводит к уменьшению межатомных расстояний: мольный объем V жидкого сплава ЩМ–Pb оказывается значительно (до нескольких десятков

процентов) меньше мольного объема V_{id} идеального раствора того же состава [13–16]. При этом для большинства других жидких сплавов с чисто металлическим характером межатомного взаимодействия относительный избыточный мольный объем $V_{ex} = (V - V_{id})/V_{id}$, как правило, не превышает нескольких процентов [17].

Если для бинарных расплавов ЩМ–Рb имеется обширная экспериментальная информация по многим физико-химическим свойствам [1–16], то для трехкомпонентных жидких сплавов типа ЩМ₁–ЩМ₂–Рb, где ЩМ₁ и ЩМ₂ – соответственно легкий и тяжелый ЩМ, практически отсутствуют какие-либо сведения. Особый интерес представляет тройная система Li–K–Рb, в которой могут образовываться как октетные комплексы $Li_4^+Pb^{4-}$, так и ионы Цинтля $[Pb_4]^{4-}$. При этом известно, что литий и калий практически нерастворимы друг в друге как в твердом, так и в жидком состояниях (вплоть до 1200 К) [18]. В литературе удалось найти лишь одну экспериментальную работу [19], посвященную изучению тройной системы Li–K–Рb, в которой методом порошковой рентгеновской дифракции исследовалась кристаллическая структура твердого интерметаллида LiK_3Pb_4 . Обзор литературы показал, что на настоящий момент для жидких сплавов системы Li–K–Рb отсутствуют какие-либо экспериментальные данные по теплофизическим свойствам, включая термические свойства. Одной из важнейших характеристик вещества является его плотность [20], которая определяется структурой ближнего порядка и характером межатомного взаимодействия. В теоретических работах, посвященных уравнениям состояния различных смесей и сплавов, традиционно используется приближение идеального раствора [21–23]. Если для систем, состоящих

из слабо взаимодействующих компонентов, как, например, Bi–Sn [24], такой подход еще можно применять с приемлемой для практики точностью (около 0.5%), то для систем типа ЩМ–Рb [1–16] это может привести к большим погрешностям в несколько десятков процентов.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование плотности и объемного коэффициента термического расширения эквиатомного сплава LiKРb в жидком состоянии. Новая надежная экспериментальная информация по термическим свойствам расплавов Li–K–Рb в значительной степени дополнит научную базу по ионным расплавам и расширит представления о металлических системах, в которых наблюдается «концентрационный переход металл–неметалл».

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Основные проблемы при экспериментальном исследовании жидких сплавов щелочных металлов связаны с их высокой химической активностью и давлением паров. Эти ограничения были преодолены бесконтактным методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-метод [25, 26]) с использованием герметичной измерительной ампулы, заполненной защитным инертным газом. Экспериментальная установка и методика измерений термических свойств жидких образцов гамма-методом подробно описаны в работах [27, 28]. Принцип действия метода схематически показан на рис. 1. В ходе эксперимента измеряется ослабление интенсивности пучка γ -излучения в слое исследуемого образца известной толщины. В качестве источника излучения используется изотоп цезий-137 (с энергией фотонов 662 кэВ), разме-

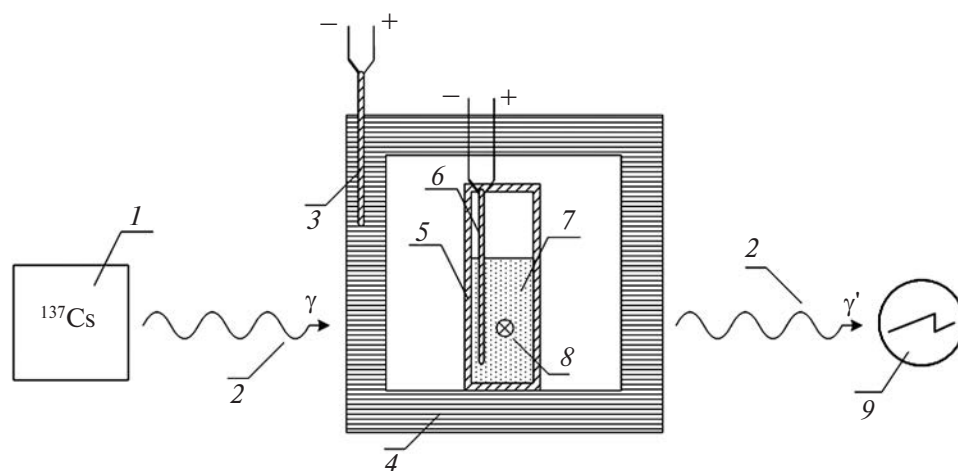


Рис. 1. Схема гамма-метода: 1 – блок с источником излучения, 2 – пучок гамма-квантов (γ, γ'), 3 – контрольная термопара, 4 – медный блок, 5 – ампула, 6 – измерительная термопара, 7 – исследуемый расплав, 8 – место просвечивания пучком гамма-излучения в образце, 9 – измерительная схема регистрации излучения γ' .

щенный в свинцовом блоке биологической защиты. Диаметр пучка составляет 3 мм. Измерительная ампула с исследуемым расплавом расположена на пути γ -пучка в массивном медном блоке, который предназначен для выравнивания температурного поля. Сам блок расположен внутри резистивной электропечи с водяным охлаждением (на схеме не показано). Место просвечивания пучком гамма-излучения в образце можно регулировать, что дает возможность исследовать профиль плотности по высоте расплава. В крышке ампулы приварена тонкостенная гильза, которая погружена в образец. В эксперименте используются две термопары типа К: измерительная, расположенная в защитной гильзе, и контрольная в медном блоке, служащая для контроля скорости нагрева—охлаждения и разницы температуры снаружи и внутри ампулы. Следует отметить, что защитная гильза с измерительной термопарой находится не на пути пучка, как может показаться из рисунка, а в стороне от него. На выходе из печи γ -пучок попадает в измерительную схему регистрации интенсивности излучения, в состав которой входят сцинтилляционный детектор, фотоэлектронный умножитель, дискриминатор и электронно-счетный частотомер.

Плотность расплава ρ рассчитывалась по формуле

$$\rho(T) = \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\mu l_{293}[1 + \bar{\alpha}(T)(T - 293.15)]},$$

которая вытекает из экспоненциального закона ослабления гамма-излучения [29]. Здесь T — температура, в К; $J_0(T)$ и $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ампулу соответственно, в с^{-1} ; l_{293} — длина ослабления излучения при 293.15 К (внутренний диаметр ампулы с поправкой на диаметр пучка излучения), в м; $\bar{\alpha}(T)$ — средний линейный коэффициент термического расширения материала ампулы, в К^{-1} ; μ — массовый коэффициент ослабления излучения для исследуемого материала, являющийся функцией только от состава, в $\text{м}^2/\text{кг}$. Для сплавов μ рассчитывается по массовым коэффициентам ослабления излучения для компонентов по правилу аддитивности: $\mu = \sum_i \mu_i C_i$, где μ_i , C_i — массовые коэффициенты ослабления излучения Li, K, Pb и массовые доли компонентов в образце. Объемный коэффициент термического расширения (ОКТР) β сплава определялся по плотности $\rho(T)$ и ее производной по температуре как $\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$.

Измерительная ампула, изготовленная из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, состояла из ци-

линдрического тигля высотой 60 мм и внутренним диаметром 38 мм и крышки с тонкостенной гильзой диаметром 6 мм для хромель-алюмелевой термопары. Градуировка измерительной и контрольной термопар проверялась по точкам кристаллизации лития, свинца, алюминия и магния. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0.3–1.0 К.

Для изготовления сплава использовались свинец марки С00 чистотой не менее 99.9985 вес. %, литий — 99.95 вес. % и калий — 99.93 вес. %. Процедуры по приготовлению образца сплава и заполнению измерительной ампулы проводились в атмосфере высокочистого аргона (99.999 об. %) внутри перчаточного бокса, оснащенного аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Давление в боксе было примерно 1 атм. Поверхности исходных слитков металлов механически очищались от пленок окислов, нитридов и гидроокислов. Массы навесок лития, калия и свинца, необходимые для расчета состава сплава, измерялись с погрешностью 2–3 мг. Металлы помещались в измерительную ампулу, после чего крышка герметично приваривалась к тиглю. Общая масса образца составила 112.467 ± 0.003 г. Фактическое содержание компонентов в образце: $X_{\text{Li}} = 33.33$ ат. %, $X_{\text{K}} = 33.34$ ат. % и $X_{\text{Pb}} = 33.33$ ат. %. Максимальная ошибка определения состава не превышала ± 0.02 ат. %.

Массовые коэффициенты ослабления излучения компонентов находились по методике [28]. Величина μ_{Pb} измерялась на специально изготовленном твердом образце с хорошо известными геометрическими размерами. Плотность образцов Li и Pb при комнатной температуре, необходимая для расчета μ , определялась методом Архимеда (по взвешиванию в силиконовой жидкости и на воздухе). Величины μ_{K} и μ_{Li} измерялись на образцах, заплавленных в тиглях с хорошо известным внутренним диаметром. Плотность твердого калия при комнатной температуре взята из [30], где ρ измерена методом пикнометра с точностью 0.01% с использованием дважды дистиллированных образцов K (с чистотой 99.998 ат. %). Согласно оценкам, погрешность измерения μ_{Pb} , μ_{K} и μ_{Li} не превышала 0.15, 0.2 и 0.4% соответственно.

Перед началом измерений герметичная измерительная ампула с образцом устанавливалась в печь гамма-плотномера, печь вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0.1 МПа. В ходе эксперимента образец плавился, нагревался до ~1000 К и выдерживался при этой температуре несколько часов с целью гомогенизации. Контроль гомогенности образца и отсут-

ствия газовых включений (пузырьков) на стенках ампулы проводился путем его сканирования, т.е. путем измерения коэффициента ослабления гамма-излучения в расплаве на высотах от 5 до 24 мм от дна ампулы с шагом 2–3 мм. Высота столба расплава при максимальной температуре эксперимента составляла 27.5 ± 0.4 мм, а сам расплав занимал примерно половину объема ампулы. Затем в ходе охлаждения со скоростью 2–3 К/мин определялась температурная зависимость плотности жидкого сплава в нескольких циклах измерений. Во время последнего цикла измерения ρ осуществлялся термический анализ образца со скоростью охлаждения не более 0.2 К/мин в области кристаллизации.

Значение давления над поверхностью образца внутри герметичной ампулы главным образом определяется давлением аргона P_{Ar} , которое, по оценкам, варьируется в пределах $P_{\text{Ar}} = 0.8\text{--}3.0$ бар в интервале температур 300–1000 К и практически не оказывает влияния на измеряемые величины. Парциальные давления паров ЩМ можно считать пренебрежимо малыми по сравнению с P_{Ar} вследствие взаимодействия ЩМ со свинцом [14, 15] и уменьшения их коэффициентов активности [31] в тройном расплаве LiKPb.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено три серии измерений плотности сплава LiKPb в жидкой области. Сканирование расплава пучком гамма-излучения после изотермической выдержки при ~1030 К показало, что величина $\mu\rho$ по высоте образца меняется не более чем на 0.5%, т.е. жидкий сплав был достаточно однородным по составу и плотности. Таким образом, можно сделать вывод, что сильное химическое взаимодействие между свинцом и щелочными металлами подавляет тенденцию к расслоению, которое наблюдается в расплавах Li–K [18].

Для определения температуры ликвидуса T_L строилась дифференциальная термограмма (рис. 2) при проведении термического анализа. Тепловой эффект при затвердевании проявлялся в виде максимума на температурной зависимости разницы температур образца и термостатирующего медного блока (ΔT). Температура образца, соответствующая началу резкого роста ΔT , принималась за T_L , которая для данного состава равна $T_L = 877.3 \pm 1.5$ К. Как видно на полученной термограмме, исследуемый сплав LiKPb не является конгруэнтно плавящимся: наблюдались протяженный интервал кристаллизации (более 100 К) и второй тепловой эффект при $T_1 = 722.0 \pm 1.5$ К, природа которого пока не ясна.

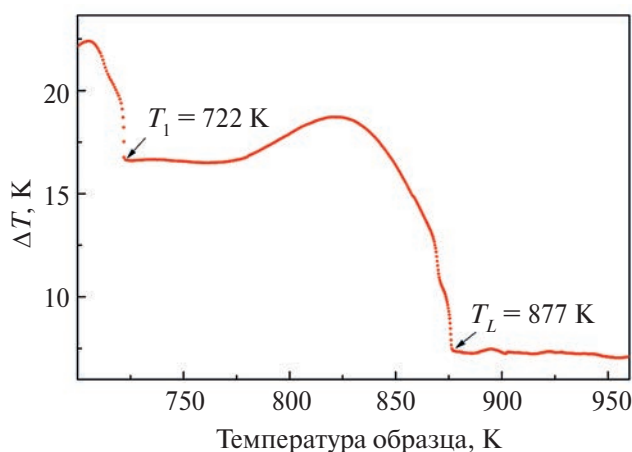


Рис. 2. Дифференциальная термограмма охлаждения сплава LiKPb в области кристаллизации.

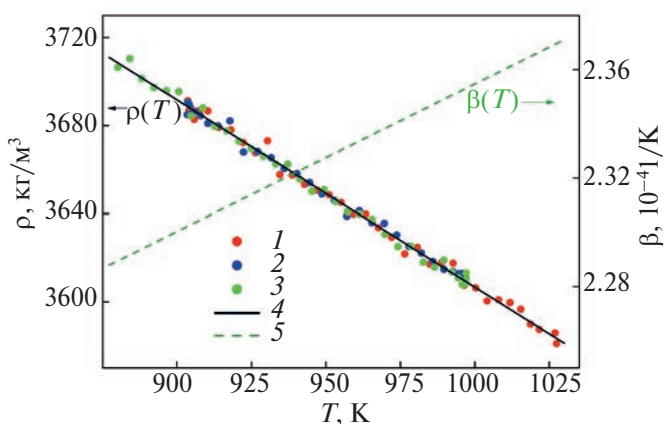


Рис. 3. Результаты измерения плотности ρ и аппроксимация $\beta(T)$ расплава LiKPb: 1–3 – данные первого, второго и третьего измерений ρ соответственно; 4 – аппроксимация $\rho(T)$, 5 – $\beta(T)$.

На рис. 3 представлены результаты по плотности ρ и ОКТР жидкого сплава LiKPb в интервале температур от T_L до 1030 К. Плотность измерялась на середине высоты столба расплава. В этой точке в ходе изотермической выдержки образца при 1030 К в течение нескольких часов величина $\mu\rho$ практически не менялась со временем, т.е. локальный состав расплава оставался неизменным и, как подтвердило сканирование, был наиболее близким к среднему составу образца. Экспериментальные данные по ρ , полученные в трех циклах охлаждения, хорошо согласуются между собой, а характер температурных зависимостей $\rho(T)$ и $\beta(T)$ оказался линейным. Первичные данные по плотности аппроксимировались полиномом первой степени

$$\rho(T) = 3710.7 - 0.848(T - 877.3),$$

где ρ измеряется в кг/м^3 , T – в К. Поведение β , значения которого рассчитаны с использованием данной зависимости, в исследованном интервале температур хорошо описывается следующей линейной зависимостью:

$$\beta(T) = 2.288 + 5.437 \times 10^{-4}(T - 877.3),$$

где β – в 10^{-4} 1/К .

В таблице приведены рекомендуемые значения плотности и ОКТР расплава LiKPB вместе с оцениваемыми погрешностями $\delta\rho$ и $\delta\beta$ в интервале температуры от T_L до 1030 К. Величины $\delta\rho$ и $\delta\beta$ включают как случайные погрешности (0.02–0.03% и 1.5–2.6%), так и неисключенные систематические ошибки, основной вклад в которые вносили неопределенности массовых коэффициентов ослабления излучения Li и K.

Как было отмечено во Введении, аномальное поведение электрофизических свойств жидких сплавов ЩМ–Pb, по мнению авторов [8–12], указывает на сильное взаимодействие между компонентами расплава и наличие химического ближнего порядка в виде ионных комплексов, что, в частности, приводит к локализации электронов проводимости и к объемному сжатию. Последнее, именуемое иногда в литературе как эффект «химического сжатия», проявляется в отрицательных значениях (в несколько десятков процентов) относительного избыточного мольного объема V_{ex} [13–16]. В частности, для бинарных жидких систем Li–Pb и K–Pb максимальное объемное сжатие наблюдается в сплавах, содержащих 20 и 50 ат. % Pb [14, 15], что соответствует сплавам Li_4Pb и KPb , в которых концентрация комплексов $\text{Li}_4^+\text{Pb}^{4-}$ и $\text{K}_4^+[\text{Pb}_4]^{4-}$ достигает максимума [8–12]. Значения V_{ex} для этих составов составляют –16.5% [14] и –27% [15] соответственно. Для трехкомпонентного эквивалентного расплава LiKPB также наблюдается эффект «химического сжатия»: величина относительного избыточного мольного объема, рассчитанная по результатам плотности, составляет –24.6...–25.1% в интервале от T_L до 1030 К, что близко к значению V_{ex} для расплава K–Pb эквивалентного состава [15]. Это позволяет предпо-

ложить, что в жидкой системе Li–K–Pb имеется тенденция к образованию ионных комплексов, состоящих преимущественно из полианионов Цинтля $[\text{Pb}_4]^{4-}$, окруженных катионами K^+ и Li^+ . Однако нельзя исключать, что в расплавах Li–K–Pb может иметь место иной тип химического упорядочивания атомов Li, K и Pb, дающий близкие к комплексам Цинтля значения V_{ex} . Так или иначе, столь значительное уменьшение мольного объема V расплава по сравнению с V_{id} идеального раствора подтверждает высокую степень ионности химической связи в соединении Li–K–Pb, которая приводит к уменьшению межатомных расстояний [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование термических свойств тройного сплава LiKPB в жидком состоянии от температуры ликвидуса $T_L = 877$ до 1030 К. Данные по плотности и тепловому расширению получены впервые и на настоящий момент являются единственными. Эксперименты показали, что расплав LiKPB не имеет тенденции к расслоению, несмотря на то что жидкие литий и калий нерастворимы друг в друге при этих температурах. Отрицательное и аномально большое по абсолютной величине значение избыточного мольного объема (примерно –25%) расплава LiKPB указывает на наличие химического ближнего порядка в жидком состоянии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10095 (<https://rscf.ru/project/23-79-10095/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen V.T., Enderby J.E.* The Electronic Structure of Lithium-based Liquid Semiconducting // *Alloys. Philos. Mag.* 1977. V. 35. № 4. P. 1013.
2. *Calaway W.F., Saboungi M.-L.* Electrical Resistivity of the Na–Pb System: Measurements and Interpretation // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1983. V. 13. № 6. P. 1213.
3. *Meijer J.A., Geertsma W., van der Lugt W.* Electrical Resistivities of Liquid Alkali–Lead and Alkali–Indium Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1985. V. 15. № 4. P. 899.
4. *Van der Marel C., van Oosten A.B., Gertsma W. et al.* The Electrical Resistivity of Liquid Li–Sn, Na–Sn and Na–Pb Alloys: Strong Effects of Chemical Interactions // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. № 10. P. 2349.
5. *Meijer J.A., Vinke G.J.B., van der Lugt W.* Resistivity of Liquid Rb–Pb and Cs–Pb Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1986. V. 16. № 7. P. 845.
6. *Matsunaga S., Tamaki S.* Compound-forming Effect in the Resistivity of Liquid Na–Pb Alloys // *J. Phys. Soc. Japan.* 1983. V. 52. № 5. P. 1725.

Термические свойства сплава LiKPB в жидком состоянии

$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$\beta, 10^{-4} \text{ 1/К}$	$\delta\rho, \%$	$\delta\beta, \%$
877.3	3711	2.29	0.7	7
900	3691	2.30	0.8	6
950	3649	2.33	0.8	5
1000	3607	2.35	0.9	5
1030	3581	2.37	0.9	5

7. Franz J.R., Brouers F., Holzhey C. Metal–Non-metal Transition in Liquid Alloys with Polyvalent Components // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. V. 12. № 11. P. 2611.
8. Van der Lugt W. Zintl Ions as Structural Units in Liquid Alloys // Phys. Scr. 1991. V. T39. P. 372.
9. Van der Lugt W. Polyanions in Liquid Ionic Alloys: A Decade of Research // J. Phys. Condens. Mat. 1996. V. 8. № 34. P. 6115.
10. Saboungi M.L., Geertsma W., Price D.L. Ordering in Liquid Alloys // Annu. Rev. Phys. Chem. 1990. V. 41. № 1. P. 207.
11. Reijers H.T.J., Saboungi M.-L., Price D.L., Richardson J.W., Volin K.J., van der Lugt W. Structural Properties of Liquid Alkali-metal–Lead alloys: NaPb, KPb, RbPb, and CsPb // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 9. P. 6018.
12. Гантмахер В.Ф. Химическая локализация // УФН. 2002. Т. 172. № 11. С. 1283.
13. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Density, Thermal Expansion, and Binary Diffusion Coefficients of Sodium–Lead Melts // High Temp. – High Press. 2013. V. 42. № 6. P. 493.
14. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.S., Savchenko I.V. Volumetric Properties of Lithium–Lead Melts // Int. J. Thermophys. 2017. V. 38. P. 23.
15. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н. Термические свойства жидких сплавов системы К–Pb // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22. № 3. С. 359.
16. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Volumetric Properties of the Liquid Cs–Pb System // Phys. Chem. Liq. 2021. V. 59. № 1. P. 162.
17. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н., Плевачук Ю.А., Шуняев К.Ю. Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов системы серебро–олово // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17. № 3. С. 419.
18. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Растворимость калия, рубидия и цезия в жидком литии при высоких температурах // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28. № 1. С. 157.
19. Bobev S., Sevon S.C. Isolated Deltahedral Clusters of Lead in the Solid State: Synthesis and Characterization of Rb_4Pb_9 and $\text{Cs}_{10}\text{K}_6\text{Pb}_{36}$ with Pb_9^{4-} , and $\text{A}_3\text{A}'\text{Pb}_4$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$; $\text{A}' = \text{Na}, \text{Li}$) with Pb_4^{4-} // Polyhedron. 2002. V. 21. № 5–6. P. 641.
20. Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю. Плотность жидкого калия на линии насыщения: краткая история длиной в 50 лет // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 679.
21. 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.
22. Бельхеева Р.К. О влиянии давления и пористости на параметры уравнения состояния пористого вещества // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 693.
23. Середкин Н.Н., Хищенко К.В. Уравнение состояния сплава гафния и циркония при высоких давлениях и температурах в ударных волнах // ТВТ. 2024. Т. 62. № 4. С. 513.
24. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н., Склярчук В.М. Плотность и коэффициенты взаимной диффузии расплавов висмут–олово эвтектического и околоэвтектического составов // ТВТ. 2010. Т. 48. № 2. С. 206.
25. Курочкин А.Р., Попель П.С., Ягодин Д.А., Борисенко А.В., Охалкин А.В. Плотность сплавов медь–алюминий при температурах до 1400°C по результатам измерений гамма-методом // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 224.
26. Rao M.R., Krishna N.G., Lingam S.C. Исследование теплофизических свойств оксидов иттрия, церия и празеодима при температурах 300–1000 К с использованием коэффициента затухания γ -излучения // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 830.
27. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Кошелева А.С. Взаимная диффузия в расплавах системы олово–свинец эвтектического и околоэвтектического составов // ТВТ. 2008. Т. 46. № 2. С. 239.
28. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Попель П.С. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 54 с.
29. Гарт Г. Радиоизотопное измерение плотности жидкостей и бинарных систем: Сокр. пер. с нем. М.: Атомиздат, 1975. 184 с.
30. Stokes R.H. The Molar Volumes and Thermal Expansion Coefficients of Solid and Liquid Potassium from 0–85°C // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. № 1. P. 51.
31. Saboungi M.L., Leonard S.R., Ellefson J. Anomalous Behavior of Liquid K–Pb Alloys: Excess Stability, Entropy, and Heat Capacity // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 10. P. 6072.

УТОЧНЕННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ АЛКАНОВ НОРМАЛЬНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

© 2024 г. Б. Д. Донских*, В. А. Истомина**

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

*E-mail: borix2222@yandex.ru

**E-mail: vlistomin@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 17.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Проведен сравнительный анализ наиболее известных расчетных моделей, разработанных для определения критической температуры углеводородов в первую очередь гомологического ряда *n*-алканов. Отмечены основные преимущества и недостатки предлагаемых в литературе корреляций. Предложена уточненная корреляция для определения критической температуры алканов нормального и разветвленного строения, применимая для гомологов с числом атомов углерода от $N_C = 3-7$ и практически вплоть до 100 и более. Приведено сравнение результатов вычислений по предлагаемой зависимости и по корреляциям других авторов. Отмечено преимущество предложенной корреляции для критической температуры индивидуальных соединений по сравнению с полиномиальными и сложными нелинейными моделями, а именно, возможность распространения принятого подхода на соединения других структурных групп, а также прогнозирования критических температур рядов гомологов при незначительном и даже полном отсутствии экспериментальных опорных данных.

DOI: 10.31857/S0040364424060069

ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных расчетных моделей теплофизических свойств чистых веществ и их смесей, включая и широко применяемые уравнения состояния, базируются на использовании доступных экспериментальных или расчетных данных о критических параметрах индивидуальных веществ. Для задач технологического моделирования в газо- и нефтедобывающей и перерабатывающей отраслях особо востребованы данные о физико-химических свойствах прежде всего углеводородов, относящихся к различным структурным группам. В настоящее время интенсивно развиваются методы лабораторного анализа, в особенности газовой хроматографии, и становятся доступными данные об индивидуальных компонентных составах сложных смесей углеводородов вплоть до высококипящих компонентов (содержащих число атомов углерода до 12). В связи с тем, что надежные экспериментальные данные о критических свойствах *n*-алканов ограничены на текущий момент *n*-додеканом (C_{12}), а для разветвленных ал-

канов — углеводородами с числом атомов углерода N_C , как правило, не более 10 (C_{10}), актуальным направлением является разработка расчетных методов для прогноза критических свойств высококипящих веществ в практически значимых гомологических рядах углеводородов.

Ряд нормальных алканов находится в фокусе внимания из-за их особой значимости для физико-химического моделирования в нефтегазовой отрасли. Использование данных для *n*-алканов позволяет прогнозировать свойства и углеводородов родственного строения. Это связано с тем, что, как обоснованно предполагается рядом авторов [1–8], с увеличением длины цепи N_C , стремящейся к бесконечному числу атомов углерода ($N_C \rightarrow \infty$), критические константы для других гомологических рядов, прирастающих на группу CH_2 , постепенно сходятся к значениям, характерным для *n*-алканов. Таким образом, уточненные характеристики критических констант высококипящих *n*-алканов позволяют прогнозировать критические параметры и других углеводородов гомологических рядов схожего строения. Следует также отметить, что имею-

щиеся в литературе экспериментальные данные по критическим свойствам n -алканов наиболее полны по сравнению с другими гомологическими рядами углеводородов.

Основная трудность экспериментальных измерений критических констант для высококипящих алканов состоит в том, что они подвергаются термодеструкции при температурах выше 650 К. Поскольку критическая температура T_c возрастает с увеличением длины углеродной цепи, традиционные методы измерения критических констант применимы к n -алканам только до ундекана (C_{11}). В связи с этим рядом исследователей разработаны специальные экспериментальные подходы для измерения критических констант высококипящих n -алканов, которые термически разлагаются при температурах ниже своей T_c (т.е. при числе атомов углерода $N_C > 11$). Например, в [9] опубликованы экспериментальные данные по T_c , P_c и ρ_c (V_c) для n -алканов до C_{18} . В [10] сообщаются значения T_c и P_c для n -алканов C_{19} – C_{36} , и далее в [11] получены новые значения T_c и P_c для n -алканов C_{19} – C_{60} .

Когда надежные экспериментальные данные для критических констант веществ недоступны или их получение трудоемко, а результаты вызывают сомнения, то разумной альтернативой являются методы физико-химического моделирования и прогнозирования. К ним относятся обобщенные методы группового вклада, приведенные в работах [12–14], а также некоторые другие методы группового вклада, детально описанные, например, в справочнике [15]. Также широко известны полуэмпирические термодинамические корреляции для конкретных гомологических рядов [9, 11, 16–24]. Некоторые из этих методов прогнозирования имеют определенную теоретическую основу, которая может обеспечить большую достоверность при экстраполяции в область более высоких температур для соединений, данные о которых не использовались в качестве исходных данных для настройки модели. Важно подчеркнуть, что даже до некоторой степени термодинамически обоснованные модели, разработанные специально для n -алканов, демонстрируют значительное расхождение при экстраполяции на бесконечное число атомов углерода ($N_C \rightarrow \infty$).

Молекулярное моделирование является относительно недорогим методом по сравнению с экспериментами и реализуется с применением молекулярных моделей, которые имеют более надежную теоретическую основу, чем большинство полуэмпирических корреляций. По этим причинам в нескольких работах по молекулярному моделированию [25–30] была предпринята попытка выяснить качественные тенденции влияния изменения длины цепи n -алканов на

закономерности изменения критических параметров. Так, например, серия публикаций [30–33] направлена на получение для высококипящих n -алканов количественных результатов молекулярного моделирования, которые использованы для оценки надежности экспериментальных данных и моделей прогнозирования критических свойств n -алканов.

Целью настоящей работы является разработка более точной модели для прогнозирования величины T_c гомологических рядов нормальных и изоалканов вплоть до бесконечного числа атомов углерода в цепи ($N_C \rightarrow \infty$), которая бы в достаточной степени согласовывалась с экспериментальными данными, а также результатами молекулярного моделирования и общими тенденциями, установленными теорией длинноцепочечных углеводородных полимеров.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассматриваемой в настоящей работе тематике за последние 70 лет посвящено значительное количество публикаций разных авторов, поэтому задачей работы не ставилось проведение детального анализа всех известных публикаций по моделированию и прогнозу критической температуры углеводородов, в частности n -алканов. Рассмотрение ограничено лишь некоторыми основными публикациями, к которым следует прежде всего отнести [1–6, 8–11, 16, 18, 21]. Имеются обзоры корреляций по данной тематике [19, 20]. В настоящей работе также не обсуждаются модели группового вклада, поскольку их описание слишком громоздко и выходит за рамки данной статьи.

В [16] предложена корреляция для вычисления критической температуры T_c n -алканов следующего вида:

$$\ln(959.98 - T_c) = 6.81536 - 0.211145N_C^{2/3}. \quad (1)$$

Отметим, что сходная математическая структура зависимости критической температуры от числа атомов углерода в n -алканах была рассмотрена и в более ранних публикациях. Например, в [22] авторы приводили зависимость критической температуры от величины $N_C^{2/3}$, опираясь на ячеичную модель строения жидкостей с длинноцепочечными молекулами и полагая, что $N_C^{2/3}$ представляет собой «эффективную длину элемента цепочки», выраженную в виде размера ячейки.

В [23] предлагалась обобщенная форма зависимости для различных свойств ($y = T_c, P_c, T_b$) веществ от числа атомов углерода N_C в следующем виде:

$$y = y^\infty + a \exp(-bN_C^{2/3}). \quad (2)$$

В (2) y^∞ – значение обобщенного теплофизического свойства при условно бесконечном чис-

ле атомов углерода в молекуле; a , b — коэффициенты уравнения.

В ряде корреляций, разработанных позднее, была использована данная форма зависимости, в которой предполагается наличие некоторого предельного значения рассматриваемого свойства при условно бесконечном числе атомов углерода ($N_C \rightarrow \infty$). Такую форму, в частности, имеет корреляция, описанная в [9]:

$$\ln(1143.8 - T_c) = 7.15908 - 0.303158 N_C^{0.469609}. \quad (3)$$

В [18] предложена некоторая модификация корреляции [9], которая в общем виде записывается как

$$T_c = a_1 - \exp(a_2 + a_3 N_C^{a_4} + \gamma a_5 / N_C^5), \quad (4)$$

$a_1 - a_5$, γ — коэффициенты уравнения.

Видно, что уравнение (4) основано на соотношении (3) с добавлением дополнительного слагаемого $\gamma a_5 / N_C^5$. Это слагаемое учитывает различия в критических свойствах алканов с четным и нечетным числом атомов углерода для гомологов с $N_C < 8$. Значения коэффициентов уравнения (4) следующие: $\gamma = 1$ — для четного числа атомов углерода и $\gamma = 0$ — для нечетного, $a_1 = 1200$, $a_2 = 7.2353461$, $a_3 = -0.31819703$, $a_4 = 0.43600696$, $a_5 = -0.26905663$. Вклад члена $\gamma a_5 / N_C^5$ является значимым только для этана, для которого он составляет примерно $0.025 T_c$, и n -бутана, а менее значительным для n -гексана и уже незначительным для n -октана и более высококипящих n -алканов с четными углеродными числами. Указанный авторами [18] четно-нечетный эффект, по-видимому, ранее не отмечался в литературе, так как большинство корреляций фактически работоспособны, начиная с N_C от 3 до 5, т.е. метан, этан, пропан и n -бутан зачастую не включают в рассмотрение при построении корреляций.

В [11] на основе собственных экспериментальных данных по специально разработанной авторской методике определения критической температуры высших n -алканов с $N_C \leq 60$ получена следующая зависимость для критической температуры:

$$T_c = 1314 - 2996 N_C^{-1/2} + 2496 N_C^{-1}. \quad (5)$$

В [21] предложена корреляция, разработанная на основе экспериментальных данных различных авторов [8–11], а также результатов молекулярного моделирования [30–33] с использованием потенциала типа Леннарда-Джонса применительно к взаимодействию метиленовых и метильных групп внутри молекул n -алканов:

$$T_c = 1393 - 3788 N_C^{-1/2} + 5121 N_C^{-1} - 2836 N_C^{-3/2}. \quad (6)$$

У всех обсуждаемых моделей прослеживаются две общие черты: во-первых, в них используется понятие предельного значения критической температуры при бесконечной длине цепочки CH_2 -групп, т.е. $T_c \rightarrow T_c^\infty$ при $N_C \rightarrow \infty$, а во-вторых — зависимость критической температуры от N_C в некоторой степени, абсолютное значение которой у разных авторов варьируется, как правило, в пределах от $1/3$ до $3/2$ или представляет собой сумму членов с различными степенями N_C , как, например, в [11, 18, 21].

Представляется, что сложная нелинейная форма зависимости $T_c(N_C)$ (например, полиномиальная) является не вполне удачной, поскольку для одного и того же набора исходных опорных данных в зависимости от степени полинома получаются и различные значения предельной критической температуры T_c^∞ при $N_C \rightarrow \infty$. При этом чем выше степень полинома, тем лучше описываются исходные данные, использованные для настройки модели, и тем выше оказывается получаемое значение T_c^∞ вследствие возрастающей кривизны зависимости. Авторами перечисленных выше работ не предложен однозначный критерий выбора оптимальной степени полинома и соответствующего ей значения T_c^∞ при $N_C \rightarrow \infty$. Кроме того, полиномиальные расчетные модели с тремя-четырьмя коэффициентами в принципе невозможно настроить для рядов соединений, для которых имеются всего два-три экспериментальных значения T_c . На основании анализа существующих расчетных моделей в настоящей работе сформулированы требования к разрабатываемой модели, которые направлены на устранение отмеченных выше недостатков и, как следствие, расширение области применения новой модели.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ДОПУЩЕНИЯ ПРЕДЛАГАЕМОЙ МОДЕЛИ

Теоретическую основу перечисленных выше моделей составляет статистическая модель ассоциирующих жидкостей Вертхайма (Self-Associating Fluid Theory, SAFT) [34, 35]. Данная модель — это широко применяемое в настоящее время уравнение состояния [36], основанное на статистической молекулярной теории жидкостей. Специфическая конструкция данного уравнения основана на теории полимеров для полиэтилена, т.е. n -алкана с бесконечной длиной цепи, имеющего формулу $(-\text{CH}_2-)_n$ при $n \rightarrow \infty$. Существующая теория полимеров предполагает, что T_c для бесконечной цепи метиленовых групп (CH_2) стремится к постоянной конечной величине. Большинство прогнозных моделей согласовано с этим выводом, хотя предель-

ное значение для T_c в различных моделях колеблется в широком диапазоне от 900 до 1900 К [8, 20, 37]. Также предполагается, что для n -алканов и их изомеров при $N_C \rightarrow \infty$ предельное значение T_c одинаково.

Поэтому при построении уточненной корреляции приняты следующие соображения:

а) для условно бесконечной длинноцепочечной молекулы n -алкана, т.е. при $N_C \rightarrow \infty$, предельная критическая температура T_c^∞ является конечной величиной;

б) предельное значение T_c^∞ , полученное для n -алканов, можно принять тем же самым и для других гомологических рядов углеводородов, которые можно охарактеризовать как умеренно разветвленные (когда в боковых цепочках находится не более 20–25% всех атомов углерода);

в) целесообразно подобрать функциональную зависимость выражения $T_c(N_C)$ в степени от $-1/3$ до $-3/2$, причем по возможности в линейной, а не полиномиальной или иной форме зависимости.

Таким образом, зависимость критической температуры от числа атомов углерода N_C целесообразно искать в следующем виде:

$$f(T_c) = \alpha N_C^{-m} + \beta, \quad (7)$$

где $f(T_c)$ – некоторая функция от критической температуры; α , m , β – коэффициенты уравнения.

На предварительном этапе рассматривались функции T_c различного вида. В итоге предлагается функция вида $f(T_c) = \exp(-\varepsilon/T_c)$, как наиболее точно подходящая для использования линеаризованной зависимости (7).

Важно также отметить, что предлагаемая модель основана на учете приращения величины T_c углеводородных молекул, которое связано с нарастанием числа групп CH_2 , и, соответственно, она не предназначена для корректного описания критической температуры начальных членов гомологических рядов (при малых N_C), в которых еще отсутствуют метиленовые группы (CH_2), что, например, возможно по моделям [12–14].

МЕТОДИКА ПАРАМЕТРИЗАЦИИ МОДЕЛИ

Первоначально был осуществлен поиск оптимальных параметров ε и m , чтобы экспериментальные данные для n -алканов наиболее точно описывались именно линейной зависимостью функции $\exp(-\varepsilon/T_c)$ от аргумента N_C^{-m} , т.е.

$$\exp(-\varepsilon/T_c) = \alpha N_C^{-m} + \beta. \quad (8)$$

При этом из формы уравнения (8) очевидно, что зависимость T_c от N_C не является линейной. Значение коэффициента α подбиралось в диапазоне от 45 до 47 К, так как увязывалось со зна-

чением энергетического параметра потенциала Леннарда-Джонса, полученным в работе [38] при разработке молекулярной модели передаточных потенциалов фазовых равновесий (Transferable Potentials for Phase Equilibria – TraPPE) для функциональной группы CH_2 . Показатель степени m при числе атомов углерода N_C варьировался в диапазоне значений от $1/3$ до $3/2$ с предпочтением значения $2/3$, как вытекающего из статистической теории полимеров Флори–Хиггинса [17]. Параметры в соотношении (8) настраивались для набора n -алканов от C_3 до C_{12} по экспериментальным данным о критической температуре. Указанные данные приведены, например, на сайте Национального института стандартов и технологий (NIST) США, а также представлены в обзорах экспериментальных данных по критическим свойствам углеводородов [39–41]. Также значительный массив данных по значениям критической температуры углеводородов, полученных экспериментально, приведен в широко известных справочниках [42, 43], при этом данные по значениям T_c n -алканов от C_3 до C_{12} , указанные в них, идентичны данным [39–41].

В результате анализа всех имеющихся в открытом доступе данных по значениям T_c n -алканов было принято решение использовать для параметризации модели базу данных NIST Chemistry WebBook [44, 45], а именно, для n -алканов от пропана до додекана, за исключением ундекана, который отсутствует в [41]. В табл. 1 собраны данные по значениям T_c из различных источников, в том числе из обзоров и наборов рекомендуемых данных [39–41], а также по данным интернет-ресурсов [44, 45].

С целью оценки разброса приведенных в табл. 1 данных выполнен анализ их метрологических характеристик. В табл. 2 приведены средние значения T_c , представленных в табл. 1, оценки неопределенности литературных значений, приведенные по работе [39], а также отклонение величин T_c от среднего значения в абсолютных (К) и относительных (%) величинах.

Таким образом, настройка коэффициентов корреляции (8) проводилась с использованием данных различных авторов по T_c , собранных в [45], которые подверглись некоторому критическому рассмотрению. Оно заключалось в нахождении явных выбросов значений, их исключении и последующем осреднении оставшихся значений с допуском отклонением (≤ 0.1 отн. %) от среднего значения T_c . Принятый подход представляется несколько более надежным, чем прямое использование данных отдельных авторов [39–41].

В ходе предварительной оптимизации предлагаемой модели были определены значения

Таблица 1. Рекомендованные значения T_c n -алканов из различных источников

N_c	Соединение	[44]*	[45]**	[39]	[40]	[41]
3	пропан	369.89	369.83	369.83	369.82	369.83
4	n -бутан	425.13	425.21	425.12	425.16	425.10
5	n -пентан	469.70	469.68	469.70	469.70	469.70
6	n -гексан	507.82	507.57	507.60	507.60	507.60
7	n -гептан	540.20	540.23	540.20	540.30	540.20
8	n -октан	568.74	568.77	568.70	568.83	568.70
9	n -нонан	594.55	594.60	594.60	594.70	594.60
10	n -декан	617.70	617.73	617.70	617.70	617.70
11	n -ундекан	—	638.84	639.00	638.80	—
12	n -додекан	658.10	658.08	658.00	658.27	658.00

*Значения критической температуры, принятые авторами [44] за опорные.

**Значения, полученные авторами настоящей работы путем осреднения данных разных авторов, приведенных в [45], с исключением выбросов (данных, относительное отклонение от среднего значения которых превышает 0.1%).

Таблица 2. Данные по средним значениям T_c n -алканов и некоторые метрологические характеристики для сравнения данных [39–41]

N_c	Соединение	Среднее значение, К	Неопределенность U , К [39]	Отклонение* абсолютное, К	Отклонение относительное, %
3	пропан	369.8	0.1	0.049	0.013
4	n -бутан	425.1	0.1	0.064	0.015
5	n -пентан	469.7	0.2	0.018	0.004
6	n -гексан	507.6	0.2	0.183	0.036
7	n -гептан	540.2	0.3	0.075	0.014
8	n -октан	568.7	0.3	0.082	0.014
9	n -нонан	594.6	0.6	0.091	0.015
10	n -декан	617.7	0.6	0.026	0.004
11	n -ундекан	638.9	1.0	0.121	0.019
12	n -додекан	658.1	1.0	0.196	0.030

*Максимальное отклонение данных T_c (табл. 1) от среднего значения.

коэффициентов в соотношении (8), равные $m = 2/3$ и $\varepsilon = 46$ К. Эти коэффициенты обеспечивают наилучшее описание исходных данных, т.е. соответствуют максимальному значению коэффициента детерминации R^2 линейной аппроксимации (8).

Таким образом, корреляционная зависимость (8) для n -алканов приняла следующий вид:

$$\exp(-46/T_c) = \alpha N_c^{-2/3} + \beta. \quad (9)$$

Далее для коэффициентов α и β уравнения (9) с применением метода наименьших квадратов были получены оптимальные значения $\alpha = -0.170463$ и $\beta = 0.964969$.

При этом в уравнении (9) коэффициент α имеет смысл тангенса угла наклона линии данной зависимости (функции $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$) к оси абсцисс, а коэффициент β в (9) равен

$$\beta = \exp(-46/T_c^\infty). \quad (10)$$

В (10) T_c^∞ – предельная критическая температура при $N_c \rightarrow \infty$ для углеводородов алканового ряда. Отсюда получаем

$$T_c^\infty = -46/\ln(\beta), \quad (11)$$

а из (11) находим предельное значение критической температуры $T_c^\infty \approx 1290$ К.

Для удобства вычисления T_c формулу (9) можно видоизменить следующим образом:

$$T_c = -46/\ln(\alpha N_c^{-2/3} + \beta),$$

или

$$1/T_c = -\ln(\alpha N_c^{-2/3} + \beta)/46. \quad (12)$$

С учетом найденных значений α , β и ε видно, что выражение $(\alpha/\varepsilon\beta)N_c^{-2/3} \ll 1$ уже при $N_c > 5-6$. Поэтому, используя разложение логарифма в ряд Тэйлора в соотношении (12), можно получить приближенные зависимости:

$$(1/T_c - 1/T_c^\infty) = -\frac{\alpha}{\epsilon\beta} N_C^{-2/3} \quad (13)$$

или более точную (с двухчленным разложением)

$$(1/T_c - 1/T_c^\infty) = -\frac{\alpha}{\epsilon\beta} N_C^{-2/3} + 0.5 \frac{\alpha^2}{\epsilon\beta^2} N_C^{-4/3}. \quad (14)$$

Зависимости (13) и (14) также протестированы на *n*-алканах, 2-метилалканах и 2,2-диметилалканах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ МОДЕЛИ И ОБСУЖДЕНИЕ

При параметризации модели следует учитывать, что величина T_c^∞ не имеет строгого физического смысла, поскольку значительно превышает температуру деструкции углеводородных длинноцепочечных молекул алканов (~650 K), но ее значение целесообразно использовать при последующем построении аналогичных моделей других структурных групп углеводородных соединений, молекулы которых в рассматриваемом ряду увеличиваются на группу (CH₂).

На рис. 1 для *n*-алканов приведена аппроксимация исходных данных по T_c , взятых из табл. 1 [45], в предложенной системе координат (зависимость $\exp(-46/T_c)$ от $N_C^{-2/3}$). Коэффициент детерминации R^2 линейной аппроксимации для взятого набора данных по T_c для *n*-алканов с N_C от 3 до 12 по предлагаемой зависимости составил $R^2 = 0.999995$, что показывает очень высокую релевантность подобранной корреляции.

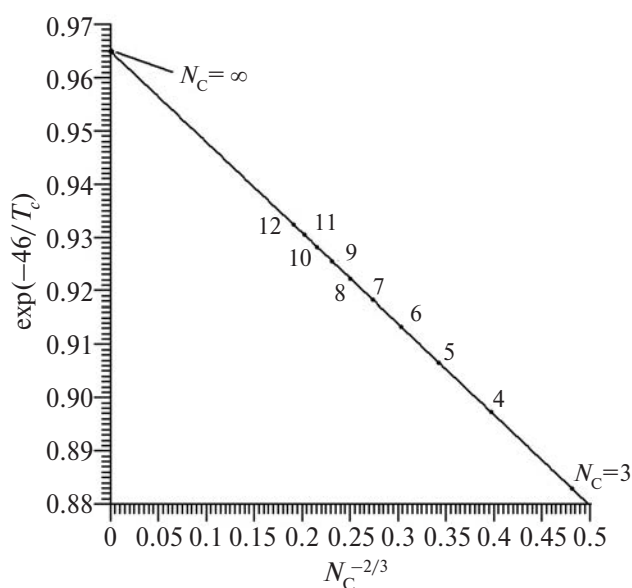


Рис. 1. Аппроксимация исходных данных по критической температуре T_c (в виде линейной зависимости функции $\exp(-46/T_c)$ от $N_C^{-2/3}$) для *n*-алканов от C₃ до C₁₂.

В табл. 3 приведено сравнение рассчитанных по уравнению (12) значений T_c *n*-алканов вплоть до числа атомов углерода $N_C = 60$ с опубликованными данными [39–41], а также с данными [45].

На рис. 2 показаны данные по критическим температурам *n*-алканов (C₃–C₆₀) разных авторов [34–41] в сравнении с расчетными значениями T_c настоящей работы.

Анализ соотношений (13) и (14), математически близких к (12), показал, что в отличие от формулы (12), выражение в левой части этих уравнений не является линейным относительно $N_C^{-2/3}$, причем при несколько худшем значении относительного отклонения полученных по ним расчетных данных от рекомендованных данных [39, 41]. Формула (13) ожидаемо показала худший результат по критерию относительного отклонения от опорных данных, чем (14), однако она применима для достаточно высоких значений N_C (>20), тогда как формула (14) достаточно точно описывает T_c и для *n*-алканов C₃–C₁₂.

Что касается других гомологических рядов углеводородов, то для них можно использовать формулу (9), в которой для каждого ряда подбирается собственный коэффициент α , поскольку T_c^∞ принимается одинаковым для всех рядов углеводородов (см. обсуждение выше). Таким образом, обобщенное соотношение для всех рядов гомологов алканов, прирастающих на метиленовую группу (CH₂), можно записать в итоговом виде

$$\exp(-46/T_c) = \alpha N_C^{-2/3} + \exp(-46/T_c^\infty). \quad (15)$$

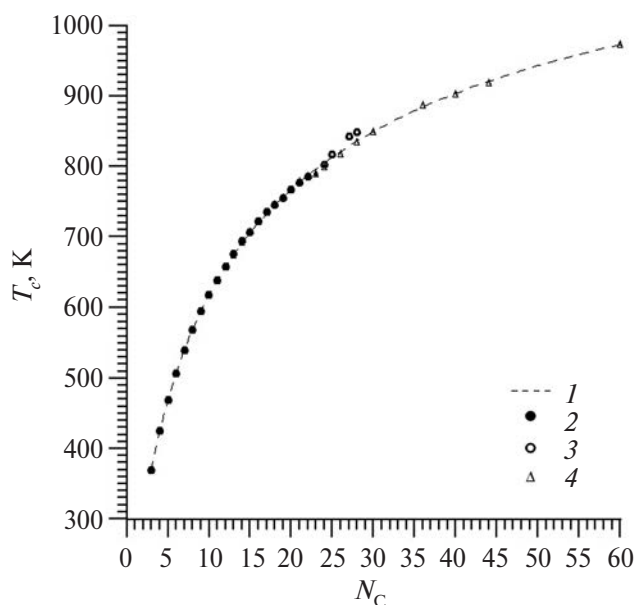


Рис. 2. Сравнение данных разных авторов по критическим температурам *n*-алканов (C₃–C₆₀) с результатом расчета в данной работе (1): 2 – [39], 3 – [40], 4 – [41].

Таблица 3. Сравнение литературных значений T_c и рассчитанных по формуле (12)

N_C	Соединение	T_c , К					U , К [41] ([39])	Отклонение* абсолютное, К
		[39]	[40]	[41]	[45]	(12)		
3	пропан	369.83	369.82	369.83	369.833	369.749	0.1	0.081
4	<i>n</i> -бутан	425.12	425.16	425.1	425.207	424.582	0.1	0.538***
5	<i>n</i> -пентан	469.70	469.70	469.7	469.678	469.507	0.2	0.193
6	<i>n</i> -гексан	507.60	507.60	507.6	507.565	507.485	0.2	0.115
7	<i>n</i> -гептан	540.20	540.30	540.2	540.227	540.300	0.3	0.100
8	<i>n</i> -октан	568.70	568.83	568.7	568.769	569.117	0.3	0.417
9	<i>n</i> -нонан	594.60	594.70	594.6	594.596	594.747	0.6	0.147
10	<i>n</i> -декан	617.70	617.70	617.7	617.732	617.775	0.5(0.6)**	0.075
11	<i>n</i> -ундекан	639.00	638.80	—	638.836	638.640	(1)	0.360
12	<i>n</i> -додекан	658.00	658.25	658.0	657.981	657.680	1	0.320
13	<i>n</i> -тридекан	675.00	675.80	—	675.547	675.159	(1)	0.159
14	<i>n</i> -тетрадекан	693.00	694.15	—	692.488	691.289	(2)	1.711
15	<i>n</i> -пентадекан	708.00	707.00	—	707.475	706.243	(2)	1.757
16	<i>n</i> -гексадекан	723.00	722.00	—	722.713	720.163	(2)	2.837
17	<i>n</i> -гептадекан	736.00	736.00	—	735.100	733.166	(2)	2.834
18	<i>n</i> -октадекан	747.00	745.80	—	746.925	745.353	(3)	1.647
19	<i>n</i> -нонадекан	755.30	755.00	756.0	755.807	756.809	8 (8)	1.509
20	<i>n</i> -эйкозан	767.50	768.00	768.0	767.651	767.605	8 (8)	0.105
21	<i>n</i> -генэйкозан	777.60	777.60	779.0	—	777.805	10 (8)	0.205
22	<i>n</i> -докозан	785.60	785.60	787.0	—	787.462	8 (8)	1.862
23	<i>n</i> -трикозан	789.70	—	791.0	—	796.624	10 (8)	6.924
24	<i>n</i> -тетракозан	799.80	802.50	800.0	—	805.333	8 (8)	5.533
26	<i>n</i> -гексакозан	—	—	819.0	—	821.536	10	2.536
28	<i>n</i> -октакозан	—	848.70	836.0	—	836.319	10	0.319
30	<i>n</i> -триаконтан	—	—	850.0	—	849.880	10	0.120
36	<i>n</i> -гексатриаконтан	—	—	888.0	—	884.709	15	3.291
40	<i>n</i> -тетракоктан	—	—	904.0	—	904.124	15	0.124
44	<i>n</i> -тетратетракоктан	—	—	919.0	—	921.209	15	2.209
60	<i>n</i> -гексаконтан	—	—	974.0	—	973.497	15	0.503

*Абсолютное отклонение результатов расчета по (12) от данных [41], а при отсутствии данных в [41] отклонение вычислялось по данным [39], поскольку для них авторами оценена абсолютная неопределенность.

**В скобках приведена неопределенность по [39], если ее нет в [41] или она отличается от приведенной в [41].

***Значения отклонений расчетных данных, превышающих установленную авторами [39, 41] неопределенность значений T_c .

При этом коэффициент α для каждого ряда гомологов свой, отличный от других рядов, как наглядно показано в табл. 4.

Согласно (15), все ряды гомологов углеводородов, линейно прирастающих на метиленовую группу (CH_2), в координатах $\exp(-46/T_c) - N_C^{-2/3}$ геометрически можно рассматривать как совокупность лучей, выходящих из одной точки на оси ординат $\exp(-46/T_c^\infty)$, отличающихся друг от друга только тангенсом угла наклона к оси абсцисс, определяемым своим значением α в (15).

Из данного геометрического толкования характера зависимости критической температуры

гомолога от N_C следует также вывод о том, что ни в одном гомологическом ряду изомеров алканов значения критической температуры при равном числе атомов углерода в молекуле не равны друг другу, вследствие различия коэффициентов α в уравнении (15).

Коэффициенты α уравнения (15) найдены для некоторых рядов алканов нелинейного строения. При этом использованы параметры уравнения (9) $\varepsilon = 46$ К, $m = 2/3$ и $\beta = 0.964696$, т.е. те же, что и для *n*-алканов. На рис. 3 приведен пример аппроксимации исходных данных по T_c (в виде линейной зависимости функции

Таблица 4. Значения коэффициента α уравнения (15) для некоторых гомологических рядов изоалканов в сравнении со значением для n -алканов

Ряд гомологов	α	Приращение коэффициента α по сравнению с n -алканами	Компоненты, по которым настраивалась модель
n -алканы	–0.170463	0	C_3-C_{12}
2-метилалканы	–0.175812	–0.005349	C_5-C_{10}
3-метилалканы	–0.173174	–0.002711	C_6-C_{10}
4-метилалканы	–0.174523	0.004060	C_8-C_{10}
5-метилалканы	–0.175046	0.004583	C_9-C_{10}
2,2-диметилалканы	–0.181113	0.010650	C_6-C_{10}
2,3-диметилалканы	–0.173519	0.003056	C_8-C_{10}
3,3-диметилалканы	–0.175911	0.005448	C_8-C_{10}
2,4-диметилалканы	–0.179887	0.009424	C_8-C_{10}
3,4-диметилалканы	–0.172391	0.001928	C_8-C_{10}
4,4-диметилалканы	–0.178585	0.008122	C_9-C_{10}
2,5-диметилалканы	–0.180470	0.010007	C_8-C_{10}
3,5-диметилалканы	–0.177716	0.007253	C_9-C_{10}
4,5-диметилалканы	–0.174281	0.003818	$C_{11}-C_{12}$
5,5-диметилалканы	–0.179699	0.009236	$C_{11}-C_{12}$
2,2,3-триметилалканы	–0.174874	0.004411	C_7-C_{10}
2,3,3-триметилалканы	–0.173927	0.003464	C_8-C_{10}
2,2,4-триметилалканы	–0.184313	0.013850	C_8-C_{10}
2,3,4-триметилалканы	–0.171786	0.001323	C_8-C_{10}
2,4,4-триметилалканы	–0.184112	0.013649	C_9-C_{10}
2,2,5-триметилалканы	–0.184383	0.013920	C_9-C_{10}
2,3,5-триметилалканы	–0.178100	0.007637	C_9-C_{10}
2,4,5-триметилалканы	–0.179620	0.009157	$C_{10}-C_{11}$
2,5,5-триметилалканы	–0.184989	0.014526	$C_{10}-C_{11}$
3,3,4-триметилалканы	–0.173739	0.003276	C_9-C_{10}
3,3,5-триметилалканы	–0.174759	0.004296	$C_{10}-C_{11}$
3,4,4-триметилалканы	–0.174352	0.003889	$C_{10}-C_{11}$
3,4,5-триметилалканы	–0.172679	0.002216	$C_{10}-C_{11}$
3,5,5-триметилалканы	–0.182350	0.011887	$C_{11}-C_{12}$
4,4,5-триметилалканы	–0.171734	0.001271	$C_{11}-C_{12}$
4,5,5-триметилалканы	–0.171688	0.001225	C_{12}

$\exp(-46/T_c)$ от $N_C^{-2/3}$ для изоалканов (2-метилалканов) от C_5 до C_{12} по уравнению (15).

При настройке аппроксимации для изоалканов (2-метилалканов) использовались осредненные экспериментальные данные различных авторов из интернет-ресурса [45]. Здесь следует учесть, что из данных, взятых для построения аппроксимации, исключено значение T_c для изобутана (2-метилпропана), так как для него, не содержащего метиленовые группы, значение T_c не описывается корректно в рамках предлагаемой модели. В итоге для 2-метилалканов получено значение α в (15), равное –0.175812.

Аналогичным образом найдены значения коэффициента α в (15) для некоторых других го-

мологических рядов изоалканов, для которых в открытом доступе имелись надежные экспериментальные данные по T_c . Значения α для этих гомологических рядов изоалканов приведены в табл. 4. Кроме того, для иллюстрации некоторых особенностей коэффициента α в табл. 4 показаны приращения α при изменении структуры n -алкана.

Значения T_c разветвленных алканов (табл. 4) всегда меньше значений T_c для соответствующих им по N_C n -алканов. Это подтверждается тем, что наименьшее значение коэффициента α в (15), по крайней мере для всех изученных авторами гомологических рядов изомеров алканов, по абсолютной величине отвечает n -алканам, что при рав-

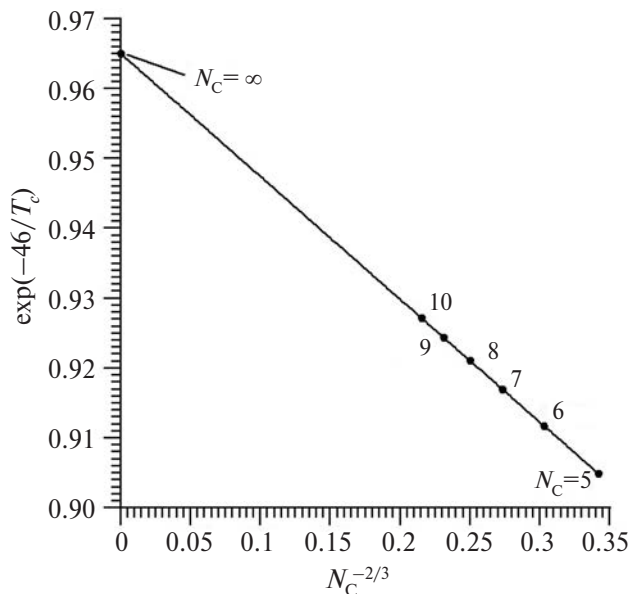


Рис. 3. Аппроксимация исходных данных по T_c (в виде линейной зависимости функции $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$) для гомологического ряда изоалканов (2-метилалканов) от C_5 до C_{10} .

ном числе атомов углерода N_c дает для n -алканов максимальное значение T_c , согласно (15).

В табл. 5 приведено сравнение результатов расчетов по уравнению (15) для некоторых рядов изоалканов с данными [39, 41]. Результаты расчета T_c по (15) для ряда 2-метилалканов показывают вполне удовлетворительное соответствие экспериментальным значениям. В данном случае невозможно провести сравнение полученных результатов для T_c с результатами расчетов по корреляциям других авторов, приведенным выше, поскольку они были разработаны только для n -алканов.

Важно отметить и наличие достаточно четко выраженной аддитивности в величине относительного приращения коэффициента α уравнения (15) для большинства гомологических рядов изоалканов (относительно n -алканов). Так, например, приращение α (табл. 4) при переходе от n -гептана к 2-метилгексану практически равно

(с расхождением только в четвертой значащей цифре) приращению при переходе от 2-метилгексана к 2,2-диметилпентану, т.е. одна боковая метильная группа (CH_3), находящаяся у второго в главной линейной цепочке атома углерода, дает такое же приращение α , какое дает и вторая боковая метильная группа (CH_3) у того же атома углерода. Аналогичная тенденция выявлена и для других подобных пар, например, у 3-метилзамещенных алканов и 3,3-диметилзамещенных с одинаковым общим числом атомов углерода. Исключение из всех изученных пар метилзамещенных алканов (МА) и диметилзамещенных алканов (ДМА) с одинаковым числом атомов углерода здесь составляет только 4-метил и 4,4-диметилзамещенные, поскольку для 4,4-диметилизимеров вычисленное по отмеченному правилу аддитивности приращение α примерно на 30% превышает значение, полученное обработкой экспериментальных данных.

Такая же тенденция выявлена и для рядов гомологов диметил-, триметил- и более полиметилзамещенных n -алканов, в которых боковые метильные группы (CH_3) располагаются у атомов углерода, между которыми есть хотя бы одна и более промежуточных метиленовых групп (CH_2), например, 2,4-ДМА алканы или 3,6-ДМА и т.п. Не выполняется правило аддитивности только для таких диметил-, триметил- и более замещенных алканов, в которых боковые метильные группы (CH_3) располагаются у соседних атомов углерода основной линейной цепочки, например, 2,3-диметилзамещенные, 3,4-диметилзамещенные, 2,2,3-триметилзамещенные, 2,2,3,3-тетраметилзамещенные и т.п. Для таких метилзамещенных алканов можно применять другое приближенное правило, при котором сумма вкладов всех боковых метильных групп (CH_3) в данную группировку делится на три.

Таким образом, найденные обобщенные координаты, в которых линейризуется зависимость критической температуры от числа атомов углерода, позволяют получать коэффициент α уравнения (15) для гомологического ряда даже по одно-

Таблица 5. Сравнение значений T_c для 2-метилалканов

N_c	Соединение	Данные* [39, 41] по T_c , К	U , К	Расчет T_c по (15), К	Абсолютное отклонение, К	Относительное отклонение, %
5	2-метилбутан*	460.4	0.5	460.0	0.4	0.08
6	2-метилпентан	497.8	0.3	497.7	0.1	0.01
7	2-метилгексан	530.5	0.4	530.4	0.1	0.02
8	2-метилгептан*	559.7	0.1	559.1	0.6	0.11
9	2-метилоктан*	582.8	0.1	584.6	1.8	0.32
10	2-метилнонан	609.3	1.0	607.6	1.7	0.28

*Данные приведены по работе [39], остальные по [41] с обработкой аналогично указанной выше.

му известному экспериментальному значению T_c . Этот вывод может быть актуальным для некоторых рядов изоалканов, по которым имеется ограниченное количество экспериментальных данных. Более того, на основании полученной информации по вкладам различных групп в значение α соотношения (15) появляется возможность прогнозирования α для гомологических рядов алканов, для которых вообще отсутствуют экспериментальные данные или они ненадежны. Тогда как корреляции, представленные в предшествующих работах, например в [11, 21], и основанные на полиномиальных и иных сложных нелинейных зависимостях T_c от N_c , содержат по три-четыре подгоночных коэффициента и поэтому не позволяют получить корреляции для других рядов изоалканов с ограниченным набором (одна-две точки) исходных экспериментальных данных.

Сравнение зависимостей критической температуры от числа атомов углерода в линейризованных координатах для некоторых гомологических рядов алканов приведено на рис. 4.

В табл. 6 представлено сравнение значений T_c , вычисленных по корреляциям (1), (3)–(6) и (15) разных авторов, с экспериментальными данными [39, 41].

В табл. 7 приведено сравнение абсолютных значений относительного отклонения T_c , вычисленных по корреляциям (1), (3)–(6) и (9), от рекомендованных данных [39, 41].

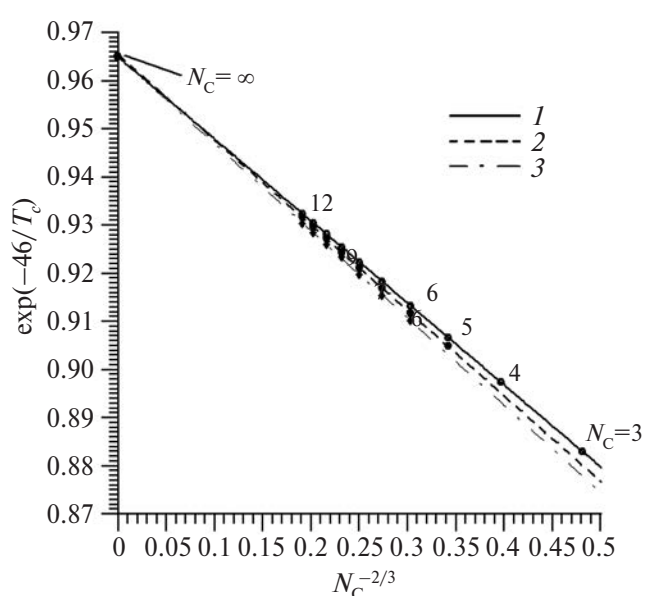


Рис. 4. Зависимости величины $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$: 1 – n -алканов, 2 – 2-метилалканов (изоалканов), 3 – 2,2-диметилалканов (неоалканов).

На рис. 4 приведены сравнительные графики зависимости $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$ для n -алканов, 2-метилалканов и 2,2-диметилалканов.

Следует отметить, что неопределенность расчетных моделей, рассмотренных выше (см. формулы (1), (3), (4)–(6)), оценена авторами в до-

Таблица 6. Сравнение расчетных T_c (в К) по корреляциям разных авторов с экспериментальными данными [39, 41]

N_c	Соединение	(1)	(3)	(4)	(5)	(6)	(15)	[39, 41]
3	пропан	307.89	370.06	369.83	416.26	367.21	369.749	369.83
4	n -бутан	372.31	424.86	425.12	440.00	424.75	424.582	425.12
5	n -пентан	424.42	469.58	469.70	473.35	469.50	469.507	469.70
6	n -гексан	468.23	507.38	507.49	506.89	507.09	507.485	507.60
7	n -гептан	505.94	540.11	540.13	538.19	539.71	540.300	540.20
8	n -октан	538.95	568.94	568.88	566.75	568.53	569.117	568.70
9	n -нонан	568.17	594.66	594.55	592.67	594.30	594.747	594.60
10	n -декан	594.29	617.85	617.70	616.18	617.55	617.775	617.70
11	n -ундекан	617.81	638.94	638.80	637.58	638.69	638.640	639.00
12	n -додекан	639.12	658.24	658.10	657.13	658.03	657.680	658.00
13	n -тридекан	658.52	676.02	675.90	675.06	675.82	675.159	675.00
14	n -тетрадекан	676.26	692.47	692.40	691.57	692.26	691.289	693.00
15	n -пентадекан	692.55	707.77	707.70	706.84	707.53	706.243	708.00
16	n -гексадекан	707.55	722.04	722.10	721.00	721.75	720.163	723.00
17	n -гептадекан	721.41	735.40	735.50	734.19	735.05	733.166	736.00
18	n -октадекан	734.24	747.94	748.20	746.50	747.52	745.353	747.00
19	n -нонадекан	746.16	759.76	760.10	758.04	759.26	756.809	755.30
20	n -эйкозан	757.24	770.90	771.40	768.87	770.32	767.605	767.50
21	n -генэйкозан	767.57	781.45	782.10	779.08	780.78	777.805	777.60

N_c	Соединение	(1)	(3)	(4)	(5)	(6)	(15)	[39, 41]
22	<i>n</i> -докозан	777.22	791.45	792.20	788.71	790.68	787.462	785.60
23	<i>n</i> -трикозан	786.24	800.94	801.90	797.81	800.09	796.624	789.70
24	<i>n</i> -тетракозан	794.69	809.96	811.10	806.44	809.03	805.333	799.80
26	<i>n</i> -гексакозан	817.06	826.77	828.30	822.44	825.68	821.536	819.0
28	<i>n</i> -октакозан	829.86	842.11	844.00	836.95	840.89	836.319	836.0
30	<i>n</i> -триаконтан	841.26	856.17	858.50	850.21	854.85	849.880	850.0
36	<i>n</i> -гексатриаконтан	868.76	892.20	895.80	884.00	890.79	884.709	888.0
40	<i>n</i> -тетраконтан	882.83	912.18	916.86	902.69	910.88	904.124	904.0
44	<i>n</i> -тетратетраконтан	894.37	929.66	935.45	919.06	928.61	921.209	919.0
60	<i>n</i> -гексаконтан	924.13	982.13	991.80	968.82	983.22	973.497	974.0

Таблица 7. Сравнение относительных отклонений (в %) расчетных значений T_c , вычисленных по корреляциям (1), (3)–(6) и (9), от рекомендованных данных [37, 39]

N_c	Соединение	(1)	(3)	(4)	(5)	(6)	(9)
3	пропан	16.75	0.06	0.00	12.55	0.71	0.02
4	<i>n</i> -бутан	12.42	0.06	0.00	3.50	0.09	0.13
5	<i>n</i> -пентан	9.64	0.03	0.00	0.78	0.04	0.04
6	<i>n</i> -гексан	7.76	0.04	0.02	0.14	0.10	0.02
7	<i>n</i> -гептан	6.34	0.02	0.01	0.37	0.09	0.02
8	<i>n</i> -октан	5.23	0.04	0.03	0.34	0.03	0.07
9	<i>n</i> -нонан	4.45	0.01	0.01	0.32	0.05	0.02
10	<i>n</i> -декан	3.79	0.02	0.00	0.25	0.02	0.01
11	<i>n</i> -ундекан	3.32	0.01	0.03	0.22	0.05	0.06
12	<i>n</i> -додекан	2.87	0.04	0.02	0.13	0.00	0.05
13	<i>n</i> -тридекан	2.44	0.15	0.13	0.01	0.12	0.02
14	<i>n</i> -тетрадекан	2.42	0.08	0.09	0.21	0.11	0.25
15	<i>n</i> -пентадекан	2.18	0.03	0.04	0.16	0.07	0.25
16	<i>n</i> -гексадекан	2.14	0.13	0.12	0.28	0.17	0.39
17	<i>n</i> -гептадекан	1.98	0.08	0.07	0.25	0.13	0.39
18	<i>n</i> -октадекан	1.71	0.13	0.16	0.07	0.07	0.22
19	<i>n</i> -нонадекан	1.21	0.59	0.64	0.36	0.52	0.20
20	<i>n</i> -эйкозан	1.34	0.44	0.51	0.18	0.37	0.01
21	<i>n</i> -генэйкозан	1.29	0.50	0.58	0.19	0.41	0.03
22	<i>n</i> -докозан	1.07	0.74	0.84	0.40	0.65	0.24
23	<i>n</i> -трикозан	0.44	1.42	1.54	1.03	1.32	0.88
24	<i>n</i> -тетракозан	0.64	1.27	1.41	0.83	1.15	0.69
26	<i>n</i> -гексакозан	0.24	0.95	1.14	0.42	0.82	0.31
28	<i>n</i> -октакозан	0.73	0.73	0.96	0.11	0.58	0.04
30	<i>n</i> -триаконтан	1.03	0.73	1.00	0.02	0.57	0.01
36	<i>n</i> -гексатриаконтан	2.17	0.47	0.88	0.45	0.31	0.37
40	<i>n</i> -тетраконтан	2.34	0.90	1.42	0.14	0.76	0.01
44	<i>n</i> -тетратетраконтан	2.68	1.16	1.79	0.01	1.05	0.24
60	<i>n</i> -гексаконтан	5.12	0.83	1.83	0.53	0.95	0.05
Сумма, %		105.72	11.68	15.27	24.26	11.31	5.05
Среднее относительное отклонение на одну точку, %		3.65	0.40	0.53	0.84	0.39	0.17

статочной различной степени. Так, авторы формул (1) [15] и (3) [9] практически никак не оценивали неопределенность предложенных корреляций. Авторы соотношения (4) [18] ограничились замечанием, что неопределенность модели не превышает неопределенности экспериментальных данных, по которым модель была разработана в диапазоне значений T_c , также не выходящих за пределы надежных экспериментальных данных, согласно [39, 41]. Авторы корреляции (5) [11] указывают в своих работах неопределенность полученных экспериментальных значений T_c , не конкретизируя значения или зависимости для выражения неопределенности самой корреляции. Разработчики модели (6) [21] привели границы неопределенности результатов вычислений только в графическом виде, не указав численных значений неопределенности. По экспертной оценке авторов, погрешность значений T_c , вычисляемых в рамках предлагаемой модели, не превышает погрешности опорных значений T_c , приведенных в работах [39, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена уточненная корреляция для описания критической температуры n -алканов, пригодная и для прогнозирования критической температуры углеводородов в различных гомологических рядах алканов, — формула (15). К преимуществам данной корреляции можно отнести ее простой линейный характер относительно подобранных функции T_c (в виде $\exp(-46/T_c)$) и аргумента (в виде $N_C^{-2/3}$), что позволяет более уверенно экстраполировать ее в область высоких температур, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Наличие в корреляции фактически только одного подгоночного коэффициента α позволяет получать расчетные данные для гомологических рядов по минимальному опорному набору экспериментальных данных. Для различных гомологических рядов алканов определены коэффициенты α . Причем структура корреляции позволяет настраивать модель даже по минимуму экспериментальных данных. Показаны возможности прогнозирования коэффициентов α для гомологических рядов алканов, для которых вообще отсутствуют экспериментальные данные или же они ненадежны.

Сравнение расчетных данных для n -алканов по различным корреляциям показало, что предложенная расчетная модель при вдвое меньшем количестве настраиваемых коэффициентов имеет точностные характеристики (осредненное относительное отклонение от опорных данных) вдвое выше, чем получено ранее в предшествующих публикациях.

Перспективным дальнейшим направлением работы представляется развитие данного под-

хода применительно к другим гомологическим рядам промышленно значимых углеводородов. Так, для систем технологического моделирования процессов подготовки и переработки углеводородных флюидов газоконденсатных и нефтегазоконденсатных и других месторождений представляет интерес разработка аналогичных моделей для нафтенных, ароматических и олефиновых (ненасыщенных) углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Skripov P.V. Estimation of the Critical Constants Normal Alkanes // Int. J. Thermophys. 1996. V. 17. № 2. P. 455.
2. Никитин Е.Д. Критические свойства термонеустойчивых веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции // ТВТ. 1998. Т. 36. № 2. С. 322.
3. Никитин Е.Д. Асимптотическое поведение критических свойств веществ, состоящих из длинных цепных молекул // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 337.
4. Никитин Е.Д., Павлов П.А. Ван-дер-ваальсовский флюид цепных молекул в приближении самосогласованного поля. Некоторые теплофизические свойства // ТВТ. 2000. Т. 38. № 5. С. 716.
5. Богатищева Н.С., Никитин Е.Д. Критические свойства двенадцати гомологических рядов с общей формулой $H(CH_2)_nSR$ // ТВТ. 2005. Т. 43. № 2. С. 196.
6. Nikitin E.D., Bogatishcheva N.S. Method of Self-similar Functions for Estimating the Critical Properties of Homologous Series // Fluid Phase Equilibria. 2021. V. 537. P. 1.
7. Chickos J., Wang T., Sharma E. Hypothetical Thermodynamic Properties: Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the even n -Alkanes from C40 to C76 at $T = 298.15$ K by Correlation-gas Chromatography. Are the Vaporization Enthalpies a Linear Function of Carbon Number? // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53(2). P. 481.
8. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Bogatishcheva N.S. Critical Properties of Long-chain Substances from the Hypothesis of Functional Self-similarity // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 235(1). P. 1.
9. Teja A.S., Lee R.J., Rosenthal D., Anselme M. Correlation of the Critical Properties of Alkanes and Alkanols // Fluid Phase Equilibria. 1990. V. 56. P. 153.
10. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Popov A.P. Vapour-liquid Critical Temperatures and Pressures of Normal Alkanes with from 19 to 36 Carbon Atoms, Naphthalene, and m -Terphenyl Determined by the Pulse-heating Technique // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 141(1-2). P. 155.
11. Nikitin E.D., Popov A.P. Critical Temperatures and Pressures of C_{40} , C_{44} , and C_{60} Normal Alkanes Measured by the Pulse-heating Technique // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 379. P. 191.
12. Joback K.G., Reid R.C. Estimation of Pure-component Properties from Group-contributions // Chem. Eng. Commun. 1987. V. 57 (1-6). P. 233.

13. Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D. Estimation of Pure Component Properties. Part 2. Estimation of Critical Property Data by Group Contribution // *Fluid Phase Equilibria*. 2007. V. 252(1-2). P. 1.
14. Constantinou L., Gani R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds // *AIChE J.* 1994. V. 40. № 10. P. 1697.
15. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. N.Y.: McGraw Hill, 2000. 768 p.
16. Tsonopoulos C. Critical Constants of Normal Alkanes from Methane to Polyethylene // *AIChE J.* 1987. V. 33(12). P. 2080.
17. Tsonopoulos C., Tan Z.M. The Critical Constants of Normal Alkanes from Methane to Polyethylene. 2. Application of the Flory Theory // *Fluid Phase Equilibria*. 1993. V. 83. P. 127.
18. Lemmon E.W., Goodwin A.R.H. Critical Properties and Vapor Pressure Equation for Alkanes C_nH_{2n+2} : Normal Alkanes with $n \leq 36$ and Isomers for $n = 4$ through $n = 9$ // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29(1). P. 1.
19. Kontogeorgis G.M., Tassios D.P. Critical Constants and Acentric Factors for Long-chain Alkanes Suitable for Corresponding States Applications. A Critical Review // *Chem. Eng. J.* 1997. V. 66. P. 35.
20. Gani R. Group Contribution-based Property Estimation Methods: Advances and Perspectives // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2019. V. 23. P. 184.
21. Messerly R.A., Knotts T.A., Giles N.F., Wilding W.V. Developing an Internally Consistent Set of Theoretically Based Prediction Models for the Critical Constants and Normal Boiling Point of Large n -Alkanes // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. V. 449. P. 104.
22. Kurata M., Isida S. Theory of Normal Paraffin Liquids // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1126.
23. Kreglewski A., Zwolinski B.J. A New Relation for Physical Properties of n -Alkanes and n -Alkyl Compounds // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 1050.
24. Kumar A., Okuno R. Critical Parameters Optimized for Accurate Phase Behavior Modeling for Heavy n -Alkanes up to C_{100} Using the Peng–Robinson Equation of State // *Fluid Phase Equilibria*. 2012. V. 335. P. 46.
25. Smit B., Karaborni S., Siepmann J.I. Computer-simulations of Vapor–Liquid Phase Equilibria of n -Alkanes // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102(5). P. 2126.
26. Nath S.K., Escobedo F.A., de Pablo J.J. On the Simulation of Vapor–liquid Equilibria for Alkanes // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108(23). P. 9905.
27. Errington J.R., Panagiotopoulos A.Z. A New Intermolecular Potential Model for the n -Alkane Homologous Series // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103(30). P. 6314.
28. Zhuravlev N.D., Martin M.G., Siepmann J.I. Vapor–liquid Phase Equilibria of Triacontane Isomers: Deviations from the Principle of Corresponding States // *Fluid Phase Equilibria*. 2002. V. 202(2). P. 307.
29. Muller E.A., Mejia A. Comparison of United-atom Potentials for the Simulation of Vapor–Liquid Equilibria and Interfacial Properties of Long-chain n -Alkanes up to n -C-100 // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115(44). P. 12822.
30. Messerly R.A., Knotts T.A., Rowley R.L., Wilding W.V. Improved Estimates of the Critical Point Constants for Large n -Alkanes Using Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulations // *J. Chem. Eng. Data*. 2016. V. 61(10). P. 3640.
31. Messerly R.A., Rowley R.L., Knotts T.A., Wilding W.V. An Improved Statistical Analysis for Predicting the Critical Temperature and Critical Density with Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143(10). 104101.
32. Messerly R.A., Knotts T.A., Rowley R.L., Wilding W.V. An Improved Approach for Predicting the Critical Constants of Large Molecules with Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. V. 425. P. 432.
33. Messerly R.A., Knotts T.A., Wilding W.V. Uncertainty Quantification and Propagation of Errors of the Lennard-Jones 12-6 parameters for n -Alkanes // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. 194110.
34. Vega C., MacDowell L.G. Critical Temperature of Infinitely Long Chains from Wertheim's Perturbation Theory // *Mol. Phys.* 2000. V. 98(17). P. 1295.
35. Gonzalez L., MacDowell L.G., Muller M., Vega C., Binder K. Equation of State and Critical Behavior of Polymer Models: A Quantitative Comparison between Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory and Computer Simulations // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113(1). P. 419.
36. Muller E.A., Gubbins K.E. Molecular-based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40(10). P. 2193.
37. Chickos J.S. Hypothetical Thermodynamic Properties: The Boiling and Critical Temperatures of Polyethylene and Polytetrafluoroethylene // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. V. 49(3). P. 518.
38. Martin M.G., Siepmann J.I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n -Alkanes // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 2569.
39. Ambrose D., Tsonopoulos C. Vapor–Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 2. Normal Alkanes // *J. Chem. Eng. Data*. 1995. V. 40(3). P. 531.
40. Owczarek I., Blazej K. Recommended Critical Temperatures. Part I. Aliphatic Hydrocarbons // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. V. 32. P. 1411.
41. Ambrose D., Tsonopoulos C., Nikitin E.D., Morton D.W., Marsh K.N. Vapor–Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 12. Review of Recent Data for Hydrocarbons and Non-hydrocarbons // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60(12). P. 3444.
42. Yaws C.L. The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals: Physical Properties for More Than 54,000 Organic and Inorganic Chemical Compounds, Coverage for C_1 to C_{100} Organics and Ac to Zr Inorganics. 2nd ed. Oxford: Gulf Professional Publ., 2015. 832 p.
43. Lide D.R., Milne G.W.A. Handbook of Data on Organic Compounds. 3rd ed. CRC-Press, 1993. 6560 p.
44. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
45. NIST Standard Reference Database Number 69. 2023. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

ОСОБЕННОСТИ БЛИЖНЕГО ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ЖИДКОМ ГАЛЛИИ

© 2024 г. Б. А. Клумов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: klumov@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 14.10.2024 г.

После доработки 23.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Рассматриваются свойства ближнего ориентационного порядка в жидком галлии в широком диапазоне температур от 313 до 1073 К. Для описания межчастичного взаимодействия используется модель погруженного атома (ЕАМ), которая хорошо воспроизводит наблюдаемые данные о структуре такой жидкости. Характеристики ближнего ориентационного порядка жидкого галлия исследуются с помощью методов Вороного и вращательных инвариантов. Обсуждаются их особенности по сравнению с модельной жидкостью – расплавом системы Леннарда-Джонса.

DOI: 10.31857/S0040364424060073

ВВЕДЕНИЕ

Галлий является очень интересным элементом, который проявляет ряд необычных физических свойств, начиная от низкой температуры плавления, сложной фазовой диаграммы в твердотельном состоянии и заканчивая сложными полиморфными превращениями при высоких давлениях и особенностями коллективной динамики [1–8]. Большой интерес к галлию связан и с разнообразными приложениями в химии, нанoeлектронике и биотехнологиях [9–11]. Целью настоящей работы является изучение тонких деталей ближнего ориентационного порядка в жидком галлии, которые, возможно, и определяют его сложные физические свойства. Несмотря на то что исследованию структуры жидкого галлия посвящено много работ (например, [12–16]), в которых экспериментально и численно изучался жидкий галлий, до сих пор нет полного понимания того, как в нем организован ближний порядок.

Здесь используется метод классической молекулярной динамики, реализованный в пакете LAMMPS [17] с потенциалом ЕАМ (Embedded Atom Method, или модель погруженного атома), созданным специально для жидкого галлия [18, 19]. Данный потенциал ЕАМ хорошо воспроизводит двухточечные корреляторы в изучаемой системе, такие как парная корреляционная функция (ПКФ) $g(r)$ и статический структурный фактор $S(q)$, а также ряд особенностей коллек-

тивной динамики атомов [15]. Трехмерные конфигурации атомов получены в ансамбле NPT с термостатом Нозе–Хувера и периодически граничными условиями. Характерное число атомов N в системе порядка 10^5 . Рассматривается галлий при атмосферном давлении в диапазоне температур 313–1073 К. При таких температурах он остается в жидкостном состоянии и наиболее интересен с точки зрения его структурных свойств. При исследовании структуры, полученной при моделировании, используются методы многогранников Вороного и вращательных инвариантов (они описаны ниже), которые дают наиболее полное описание свойств ближнего ориентационного порядка в исследуемой системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА БЛИЖНЕГО ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ЖИДКОМ ГАЛЛИИ

На рис. 1 показаны парные корреляционные функции (ПКФ) $g(r)$ жидкого галлия при разных температурах T . Пунктирные линии демонстрируют кумулятивные ПКФ $N(r)$

$$N(r) \equiv \int_0^r 4\pi r'^2 g(r') dr',$$

которые порождаются данными $g(r)$ и характеризуют среднее число частиц в сфере радиусом r . Дополнительно для сравнения приведе-

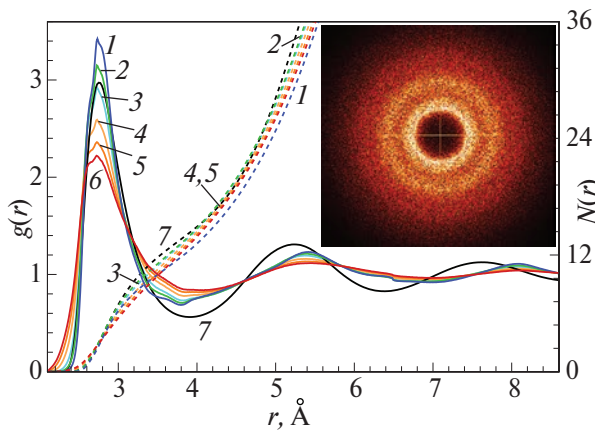


Рис. 1. Парные корреляционные функции $g(r)$ для жидкого галлия при разных температурах, штриховые кривые — кумулятивные ПКФ $N(r)$: 1 — $T = 313$ К, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 700, 5 — 900, 6 — 1073, 7 — расплав ЛД; на вставке — двумерный структурный фактор галлия при $T = 313$ К, характерный для изотропной жидкости.

ны функции $g(r)$ и $N(r)$ для расплава модельной системы Леннарда-Джонса (ЛД). Хорошо видна асимметрия первого пика ПКФ жидкого галлия при всех температурах, что, по-видимому, говорит об образовании химической связи в системе. Первый пик $g(r)$ для галлия при T , близких к линии плавления ($T \approx 303$ К), значительно выше пика расплава ЛД, что говорит в пользу более жесткого межчастичного взаимодействия в галлии по сравнению с системой ЛД. Также видно, что первый пик $g(r)$ для галлия вплоть до температур $T \approx 500$ К превышает пик ПКФ для расплава системы ЛД, что также свидетельствует о значительно более жестком межчастичном взаимодействии в галлии [20]. Такое поведение первого пика $g(r)$ сохраняется в жидком галлии и при более высоких давлениях [21]. Это отличает галлий от других жидких металлов, у которых пики ПКФ для расплава значительно ниже, поскольку у них доминирует кулоновское (мягкое) взаимодействие между атомами. Отметим также аномально высокие значения первого ненулевого минимума ПКФ галлия вблизи температуры плавления и близкую к плотной упаковке атомов (около 12 ближайших соседей в первой координационной сфере). На вставке показан двумерный структурный фактор галлия при $T = 313$ К, который является типичным для изотропной жидкости.

Разнообразие жидкостных кластеров в галлии при исследуемых температурах удобно рассматривать, используя метод многогранников Вороного (МВ) [22], который широко применя-

ется для описания ближнего порядка в конденсированном веществе. В методе МВ топология кластеров характеризуется индексами Вороного $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$, где n_i равно числу граней в многограннике Вороного с числом сторон 3, 4, 5 и 6 соответственно, а сумма всех граней $\sum_i n_i$ опре-

деляет число ближайших соседей (БС) у заданного атома. Огромным достоинством метода МВ является отсутствие каких-либо параметров — само разбиение пространства, занятого атомами, на многогранники Вороного определяется однозначно по расположению атомов. Например, идеальные кластеры ОЦК и типа икосаэдра характеризуются индексами $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ (для ОЦК) и $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ (для икосаэдра).

На рис. 2 представлено распределение кластеров в расплаве жидкого галлия (при $T \approx 313$ К) в зависимости от числа БС. Видно большое разнообразие кластеров с разным числом БС. Ряд наиболее распространенных кластеров (с индексами Вороного $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$ и $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$) показан на вставках. Дополнительно продемонстрировано, как выглядит характерный икосаэдрический кластер (с индексами Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$), хотя доля таких кластеров в жидком галлии невелика и убывает с ростом температуры. В отличие от расплава системы ЛД, в жидком галлии наблюдается огромное разнообразие кластеров с разными индексами Вороного: их сотни и все кластеры представлены примерно с одним и тем же весом по порядку величины. Отметим, что в таких кластерах число БС часто завышено, поскольку при построении МВ учитываются атомы второй координационной сферы. Это приводит к тому, что топология кластеров, полученных методом МВ, не дает описания реального ориентационного порядка в изучаемой системе (например, [23, 24]). Такое описа-

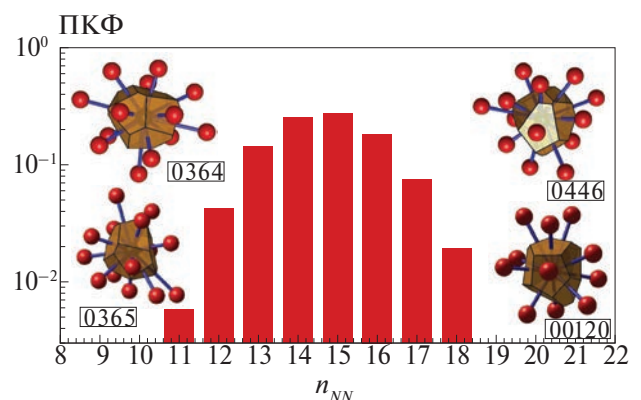


Рис. 2. Распределение ближайших соседей в жидком галлии вблизи кривой плавления при $T = 313$ К: на вставках — наиболее распространенные кластеры (с индексами Вороного $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$ и $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$).

ние может быть получено методом вращательных инвариантов (ВИ) [25–28].

В рамках метода ВИ для каждой i -й частицы сначала определяется число $n_{nn}(i)$ ближайших соседей. Векторы r_{ij} , соединяющие частицу i с ближайшими соседями ($j = 1, n_{nn}$), позволяют определить локальный ориентационный параметр $q_{lm}(i)$ для каждого атома или частицы согласно

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{n_{nn}(i)} \sum_{j=1}^{n_{nn}(i)} Y_{lm}(\theta_j, \phi_j),$$

где $Y_{lm}(\theta_j, \phi_j)$ – сферические гармоники; θ_j, ϕ_j – угловые координаты j -й частицы, определяемые вектором r_{ij} . Для каждой частицы, используя $q_{lm}(i)$, можно вычислить вращательные инварианты второго $q_l(i)$ и третьего $w_l(i)$ рода:

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2},$$

$$w_l(i) = \sum_{m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} q_{lm_1}(i) q_{lm_2}(i) q_{lm_3}(i). \quad (1)$$

Здесь $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ – вигнеровские $3j$ -символы; в уравнении (1) суммирование производится по всем индексам $m_i = -l, \dots, l$, которые удовлетворяют условию $m_1 + m_2 + m_3 = 0$. Определенные таким образом вращательные инварианты и являются численной характеристикой ближнего ориентационного порядка. Число ближайших соседей n_{nn} является параметром, и часто при изучении систем с плотной упаковкой (т.е. системы, у которых в кристаллическом состоянии число БС равно 12) удобно выбирать фиксированное для всех частиц $n_{nn} = 12$. Такой подход был успешно применен для описания ближнего порядка как в системах с мягким (квазикулоновским), так и жестким (твердые сферы) взаимодействием [29–35], в жидкостях с аномальными свойствами [36] и в комплексной (пылевой) плазме [37, 38].

В конденсированной фазе атомы имеют разные значения вращательных инвариантов. Для количественного описания подобных систем удобно ввести распределения плотности вероятности $P(q_i)$ и $P(w_i)$, которые описывают вероятность нахождения в системе атома с заданными значениями инварианта q_i или w_i соответственно. На рис. 3 показаны подобные распределения для атомов жидкого галлия при двух значениях температуры: $T \approx 313$ и 1073 К. Дополнительно на рис. 3 представлены распределения $P(q_i)$ и $P(w_i)$ для расплава системы ЛД. Важно отметить, что они являются практически универсальными

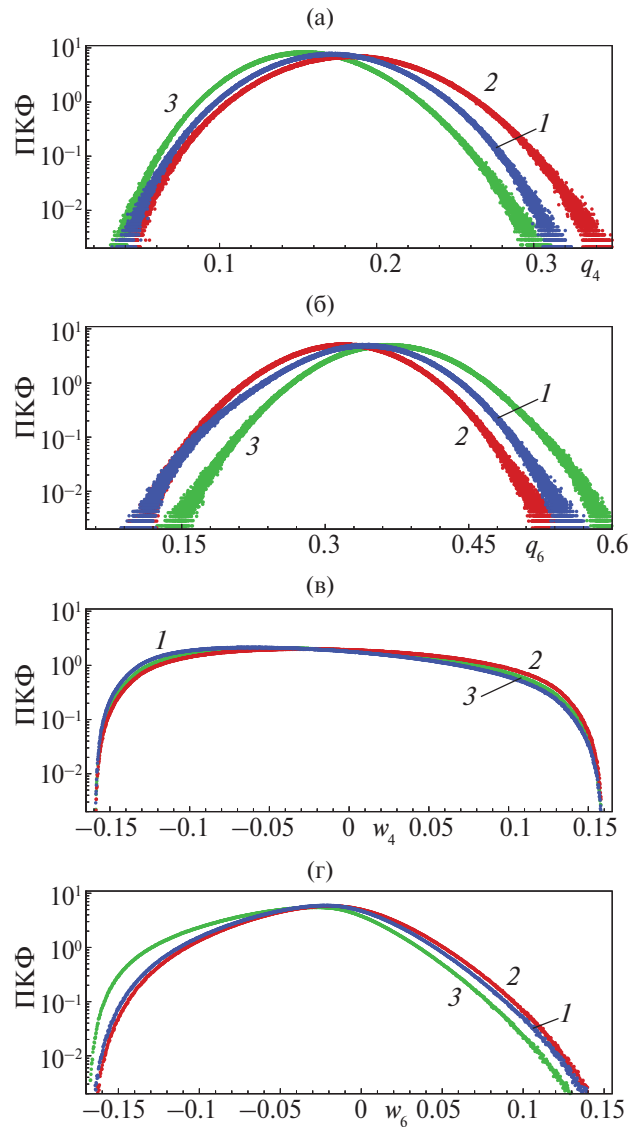


Рис. 3. Распределения атомов жидкого галлия в зависимости от значений их вращательных инвариантов $P(q_i)$ и $P(w_i)$ (для $i = 4, 6$) для двух значений температуры: 1 – $T \approx 313$ К, 2 – 1073 ; 3 – распределения для расплава системы ЛД; (а) – $P(q_4)$, (б) – $P(q_6)$, (в) – $P(w_4)$, (г) – $P(w_6)$.

для плотноупакованных простых систем (какими являются, например, системы Юкавы, мягкие сферы, твердые сферы и т.д.) [20].

Хорошо видны заметные отличия жидкого галлия от расплава ЛД, а также сильные смещения максимумов данных распределений с ростом температуры. Часто более наглядными характеристиками ближнего порядка являются двумерные распределения атомов на плоскости инвариантов q_4 – q_6 . Такие распределения представлены на рис. 4 для двух значений температуры. Для сравнения показаны положения вращательных инвариантов для идеальных плотноу-

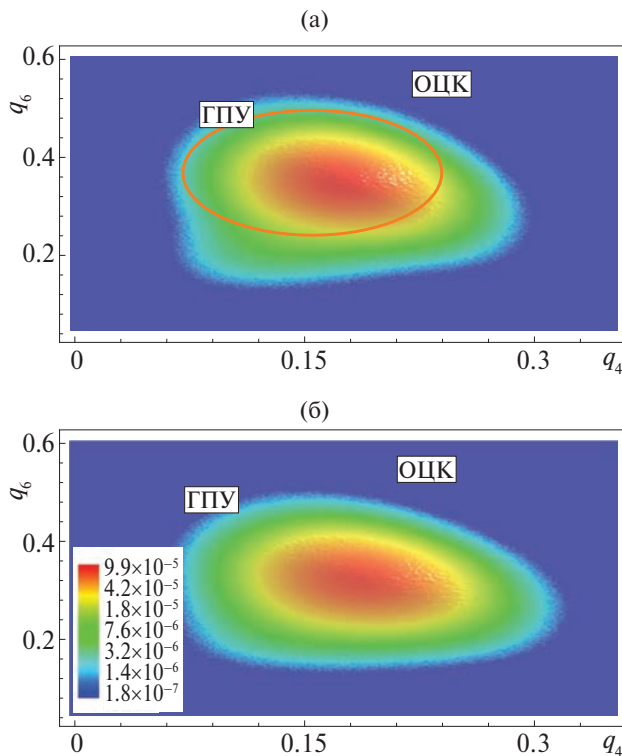


Рис. 4. Жидкий галлий в плоскости вращательных инвариантов q_4 – q_6 при температурах $T \approx 313$ К (а) и 1073 (б): овал — область для расплава системы ЛД.

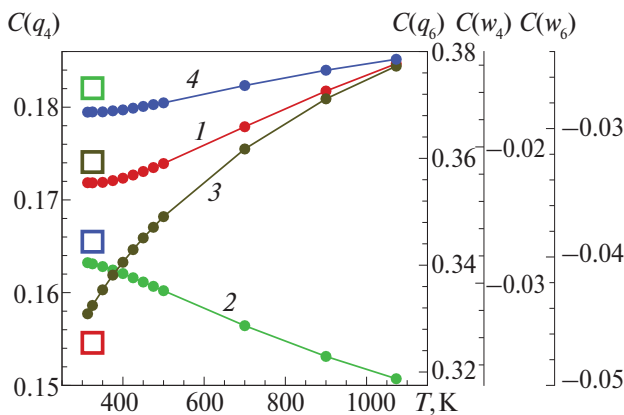


Рис. 5. Значения ключевых кумулянтов распределений атомов жидкого галлия по вращательным инвариантам q_4 (1), q_6 (2), w_4 (3) и w_6 (4) в зависимости от температуры системы: квадраты — значения соответствующих кумулянтов для расплава системы ЛД.

пакованных решеток ГЦК и ГПУ. Использовать такие двумерные распределения $P(q_i, w_i)$ особенно удобно для кристаллизующихся систем или стекол, где образующиеся кристаллиты сразу проявляются как локальные максимумы $P(q_i, w_i)$. Для жидкого галлия хорошо видна асимметрия указанного распределения, которая исчезает при

повышении температуры. Для сравнения на рис. 4а показана область, занимаемая на такой плоскости расплавом ЛД. Хорошо видны различия двух рассмотренных систем. Также представлена плотность распределения атомов по значениям их вращательных инвариантов q_4 и q_6 . Инварианты q_4 и q_6 вычислялись с учетом 12 ближайших соседей. Для сравнения показаны инварианты и для идеальных плотноупакованных решеток ГЦК и ГПУ. Хорошо видна асимметрия распределения, которая исчезает при повышении температуры. Для сравнения на рис. 4а показана область, занимаемая расплавом ЛД. Различия двух рассмотренных систем явно видны.

Важной характеристикой одномерных распределений $P(q_i)$ и $P(w_i)$ (представленных на рис. 3) являются их кумулятивные распределения $C(q_i)$ и $C(w_i)$, которые были впервые предложены для количественного описания ближнего ориентационного порядка в [31]. Например, для инварианта q_6 такое кумулятивное распределение определяется как интегральная характеристика распределения $P(q_6)$:

$$C_q(x) = \int_{-\infty}^x P(q_6) dq_6,$$

где функция $C_q(x)$ — доля частиц с величиной ВИ $q_6 < x$ и $C_q(\infty) \equiv 1$. Подобные кумулятивные распределения порождают так называемые кумулянты — значения вращательного инварианта в точке, где кумулятивная функция равна 1/2. Тогда кумулянт распределения $C_q(q_6)$ по определению есть число Q_6 , получаемое равенством

$$C(Q_6) \equiv 1/2.$$

Определенные таким образом кумулянты, будучи вычисленными для распределений $C(q_i)$ и $C(w_i)$, оказываются очень чувствительными характеристиками структурных превращений в веществе (например, [20]). На рис. 5 показаны значения ключевых кумулянтов в жидком галлии в зависимости от его температуры: представлены кумулянты, ассоциированные с ВИ q_4 , q_6 , w_4 и w_6 . Для сравнения там же показаны значения тех же кумулянтов, вычисленных для расплава системы Леннарда-Джонса. Видно, что ближний ориентационный порядок в жидком галлии во всем рассматриваемом диапазоне температур заметно отличается от ориентационного порядка в расплаве ЛД. Наконец, кумулянты, ассоциированные с инвариантами второго рода q_4 и q_6 , демонстрируют некие структурные аномалии у жидкого галлия в диапазоне температур 313–500 К. Отметим, что аномалии в структуре жидкого галлия в указанном диапазоне температур наблюдались и в недавних экспериментах [39], где они объяснялись кластеризацией атомов галлия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрен ближний ориентационный порядок в жидком галлии при атмосферном давлении и температурах от 313 до 1073 К. Впервые такой порядок количественно описан с помощью кумулянтов распределений атомов по их значениям вращательных инвариантов. Найдено заметное отличие структуры жидкого галлия от модельного расплава системы Леннарда-Джонса. Обнаружены аномалии в структурных индикаторах, характеризующих ближний ориентационный порядок жидкого галлия в диапазоне температур 313–500 К. Показано, что в жидком галлии (вблизи линии плавления) межчастичное взаимодействие более жесткое, чем в системе ЛД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.
2. Narten A.H. Liquid Water: Atom Pair Correlation Functions from Neutron and X-Ray Diffraction // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5681.
3. Waseda Y., Suzuki K. Structure Factor and Atomic Distribution in Liquid Metals by X-ray Diffraction // Phys. Status Solidi B. 1972. V. 49. P. 339.
4. Ляпин А.Г., Громницкая Е.Л., Ягафаров О.Ф., Бражский В.В. Упругие свойства кристаллического и жидкого галлия при высоких давлениях // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 5. С. 956.
5. Yagafarov O.F., Katayama Y., Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Saitoh H. Energy Dispersive X-ray Diffraction and Reverse Monte Carlo Structural Study of Liquid Gallium under Pressure // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. 174103.
6. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Oxford Univ. Press, 2012.
7. Schulte O., Holzappel W.B. Effect of Pressure on the Atomic Volume of Ga and Tl up to 68 GPa // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 8122.
8. Kenichi T., Kazuaki K., Masao A. High-pressure bcc–fcc Phase Transition in Ga // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2482.
9. Truong V.K., Hayles A., Bright R., Luu T.Q., Dickey M.D., Kalantar-Zadeh K., Vasilev K. Gallium Liquid Metal: Nanotoolbox for Antimicrobial Applications // ACS NANO. 2023. V. 17. P. 15.
10. Tang S.Y., Tabor C., Kalantar-Zadeh K., Dickey M.D. Gallium Liquid Metal: The Devil's Elixir // Annu. Rev. Mater. Res. 2021. V. 51. P. 381.
11. Daeneke T., Khoshmanesh K., Mahmood N., de Castro I.A., Esrafilzadeh D., Barrow S.J., Dickey M.D., Kalantar-zadeh K. Liquid Metals: Fundamentals and Applications in Chemistry // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 4073.
12. Tsai K.H., Wu T.M., Tsay S.F. Revisiting Anomalous Structures in Liquid Ga // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. 034502.
13. Gong X.G., Chiarotti G.L., Parrinello M., Tosatti E. Coexistence of Monatomic and Diatomic Molecular Fluid Character in Liquid Gallium // Europhys. Lett. 1993. V. 21. P. 469.
14. Yang J., Tse J.S., Itaka T. First-principles Study of Liquid Gallium at Ambient and High Pressure // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. 044507.
15. Мокшин А.В., Хуснутдинов Р.М., Новиков А.Г., Благовещенский Н.М., Пучков А.В. Ближний порядок и динамика атомов в жидком галлии // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 5. 947.
16. Chtchelkatchev N.M., Klumov B.A., Ryltsev R.E., Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. Pade Spectroscopy of Structural Correlation Functions: Application to Liquid Gallium // JETP Lett. 2016. V. 103. № 6. P. 390.
17. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
18. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких металлов // УФН. 2013. Т. 183. № 12. С. 1281.
19. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование свойств жидких металлов. Галлий, свинец, висмут // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 5. С. 872.
20. Клумов Б.А. Универсальные структурные свойства трехмерных и двумерных расплавов // УФН. 2023. Т. 193. № 3. С. 305.
21. Drewitt J.W.E., Turci F., Heinen B.J., Macleod S.G., Qin F., Kleppe A.K., Lord O.T. Structural Ordering in Liquid Gallium under Extreme Conditions // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. 145501.
22. Voronoi G.I. Nouvelles Applications des Parametres Continus a la Theorie des Formes Quadratiques. Deuxieme memoire. Recherches sur les Paralleleedres Primitifs //Reine Angew. Math. 1908. V. 134. P. 198.
23. Troadec J.P., Gervois A., Oger L. Statistics of Voronoi Cells of Slightly Perturbed Face-centered Cubic and Hexagonal Close-packed Lattices // Europhys. Lett. 1998. V. 42. P. 167.
24. Klumov B.A., Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Polytetrahedral Structure and Glass-forming Ability of Simulated Ni–Zr Alloys //J. Chem. Phys. 2018. V. 149. 134501.
25. Steinhardt P.J., Nelson D., Ronchetti M. Icosahedral Bond Orientational Order in Supercooled Liquids // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1297.
26. Steinhardt P.J., Nelson D., Ronchetti M. Bond-Orientational Order in Liquids and Glasses // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 784.
27. Mitus A.C., Patashinskii A.Z. The Theory of Crystal Ordering // Phys. Lett. A. 1982. V. 87. P. 179.

28. *Mitus A.C., Patashinskii A.Z.* A Statistical Description of the Local Structure of Condensed Matter: I. General Theory // *Phys. Lett. A.* 1983. V. 88. P. 31.
29. *Errington J.R., Debenedetti P.G., Torquato S.* Quantification of Order in the Lennard-Jones System // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 2256.
30. *Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G.* Is Random Close Packing of Spheres Well Defined // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 2064.
31. *Клумов Б.А.* О критериях плавления комплексной плазмы // *УФН.* 2010. Т. 180. № 10. С. 1095.
32. *Klumov B.A., Khrapak S.A., Morfill G.E.* Structural Properties of Dense Hard Sphere Packings // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. 184105.
33. *Klumov B.A., Jin Y., Makse H.A.* Structural Properties of Dense Hard Sphere Packings // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. P. 10761.
34. *Клумов Б.А.* Об идентификации искаженных кристаллических кластеров // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 114. № 7. С. 467.
35. *Клумов Б.А.* Об определении твердотельных кластеров в кристаллизующейся системе Юкавы // *Письма в ЖЭТФ.* 2024. Т. 120. № 4. С. 267.
36. *Fomin Yu.D., Ryzhov V.N., Klumov B.A., Tsiok E.N.* How to Quantify Structural Anomalies in Fluids? // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. P. 034508.
37. *Khrapak S.A., Klumov B.A., Huber P. et al.* Freezing and Melting of 3D Complex Plasma Structures under Microgravity Conditions Driven by Neutral Gas Pressure Manipulation // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. 205001.
38. *Khrapak S.A., Klumov B.A., Huber P. et al.* Fluid-Solid Phase Transitions in Three-Dimensional Complex Plasmas under Microgravity Conditions // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 85. 066407.
39. *Благовещенский Н.М., Новиков А.Г., Пучков А.В., Савостин В.В.* Микроскопические свойства жидкого галлия из экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов // *Письма в ЖЭТФ.* 2014. Т. 100. С. 379.

УДК 536.248.2

ТЕПЛООБМЕН ПРИ КИПЕНИИ В ТОНКОМ СЛОЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ HFE-7100 НА КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЯХ

© 2024 г. Д. А. Швецов^{1,*}, А. Н. Павленко¹,
А. Д. Назаров¹, А. В. Михайлов¹, В. И. Жуков^{1,2}

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: shvetsov.kh301@ya.ru

Поступила в редакцию 10.06.2024 г.

После доработки 26.07.2024 г.

Принята к публикации 08.11.2024 г.

В работе представлено экспериментальное исследование теплообмена при кипении на капиллярно-пористых покрытиях с различной теплопроводностью в горизонтальных слоях диэлектрической жидкости HFE-7100. Образцы покрытий из нержавеющей стали и из бронзы изготовлены с помощью аддитивной технологии 3D-печати методом селективного лазерного плавления/спекания. С помощью высокоскоростной термографической съемки исследованы механизмы интенсификации теплообмена при кипении и динамика развития кризисных явлений в тонком слое диэлектрической жидкости HFE-7100. Показано, что вследствие активации действующих центров парообразования большего диапазона размеров на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали достигается более высокая интенсификация теплообмена при кипении, чем на покрытии из бронзы. Установлено, что при развитии кризисных явлений скорость распространения границы фронта осушения вдоль каналов 2D модулированных капиллярно-пористых покрытий примерно в два раза больше, чем в поперечном направлении.

DOI: 10.31857/S0040364424060088

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время процесс кипения диэлектрических жидкостей активно изучается как способ охлаждения микроэлектроники и микрочипов, в частности при иммерсионном двухфазном охлаждении, так как во время фазового перехода жидкость-пар может происходить отвод высоких тепловых потоков при низкой разнице температур между нагретой поверхностью и жидкостью [1, 2]. Использование тонких слоев жидкости позволяет уменьшить расход теплоносителя и снизить массогабаритные характеристики теплообменных аппаратов. Авторам не удалось найти исследования, направленные на изучение теплообмена при кипении в тонких горизонтальных слоях широко используемой диэлектрической жидкости HFE-7100.

Для большинства электронных устройств важно поддержание постоянного значения температуры, которое должно быть не выше 85°C

(температура насыщения HFE-7100 при атмосферном давлении составляет 61°C). Применение различных модифицированных поверхностей нагрева позволяет существенно уменьшить температурный напор при кипении [3–8]. Аддитивная технология 3D-печати дает возможность изготавливать практически любые покрытия и формировать различные структуры с заданной пористостью для исследования теплообмена при кипении. По технологии 3D-печати изделие изготавливается путем нанесения и укладки слоев порошка материала, причем каждый слой представляет собой тонкое поперечное сечение этого изделия [9]. Уменьшение рабочего давления снижает температуру насыщения жидкости T_s . Например, температура насыщения HFE-7100 при давлении 50 кПа составляет 41°C. В работах [10, 11] исследовано кипение HFE-7100 в условиях большого объема при различных давлениях, включая 50 кПа, на поверхностях с раз-

ной шероховатостью. На микроструктурированных поверхностях, в том числе изготовленных с применением аддитивных технологий, кипение HFE-7100 при пониженных давлениях практически не изучено.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования теплообмена при кипении HFE-7100 и давлении 50 кПа в широком диапазоне изменения высоты слоя на капиллярно-пористых покрытиях с различной теплопроводностью. Механизмы интенсификации теплообмена при кипении и динамика развития кризисных явлений в тонком слое жидкости изучены с использованием высокоскоростной ИК-термографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Детальное описание экспериментального стенда приведено в [12]. Стенд состоит из рабочей камеры, системы охлаждения, системы измерения давления и температуры, системы сбора и обработки данных испытаний, а также системы управления мощностью и питанием нагревателя (рис. 1). Рабочая камера выполнена в виде термосифона. Она представляет собой цилиндрический сосуд из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 120 мм, высотой 300 мм и толщиной вертикальной стенки цилиндра 1 мм. Между дном и нагревателем мощностью 3 кВт помещалась высокотеплопроводная медная пластина толщиной 30 мм для выравнивания температуры нижнего торца поверхности нагрева. Зазор между дном камеры и пластиной заполнялся специальной высокотеплопроводной пастой для уменьшения контактного термического сопротивления. По бокам рабочая камера оборудована окнами из кварцевого стекла для визуальных наблюдений. Для измерений с помощью высокоскоростной термографической камеры использовалось окно из монокристалла германия с нанесенным просветляющим покрытием.

Температура насыщения T_s рассчитывалась по давлению пара в рабочей камере. Давление в рабочей камере поддерживалось постоянным. Для измерения давления использовался мембранно-деформационный датчик давления ASG Edwards. Вакуумметр ASG представляет собой деформационный датчик и контроллер, объединенные в один компактный прибор. Диапазон измерений ASG-2000 (использовавшегося в данной работе) составляет 2000–1 мбар. Давление определяется по деформации (прогибу) диафрагмы — мембраны из нержавеющей стали. Таким образом, измерения абсолютно не зависят от рода газа. В приборе давление под диафрагмой — 180 мбар. Для подстройки нуля имеется на корпусе резистор, в паспорте на прибор даны со-

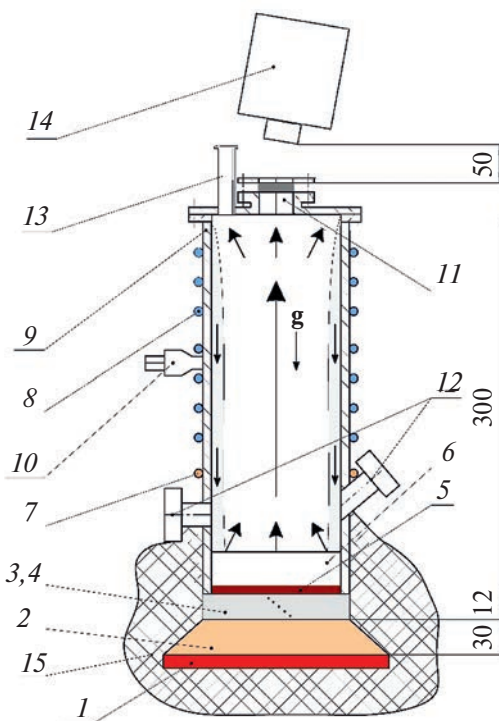


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — трубчатый электронагреватель; 2 — медная пластина; 3, 4 — дно установки с отверстиями для термопар; 5 — капиллярно-пористое покрытие; 6 — слой жидкости; 7 — змеевик нагрева; 8 — змеевик охлаждения; 9 — корпус; 10 — патрубок для крепления системы измерения давления; 11 — горизонтальное смотровое окно из монокристалла германия с нанесенным просветляющим покрытием; 12 — боковые смотровые окна из кварцевого стекла; 13 — патрубок для крепления системы откачки давления; 14 — ИК-камера; 15 — теплоизоляция.

ответствующие указания, как выполнять операцию по подстройке. Прибор имеет аналоговый выходной сигнал 0–10 В постоянного тока, связанный с давлением линейным образом.

В качестве вторичного прибора для считывания аналогового сигнала использовался измерительный модуль NI 9205. Сигнал считывался программой Signal Express, входящей в комплект поставки пакета программ LabVIEW. Точность измерений давления равнялась $\pm 0.2\%$ от всей шкалы, поэтому при полной шкале 2000 мбар точность измерения давления — ± 400 Па. При $T_s = 41^\circ\text{C}$ для HFE-7100 это составляет неопределенность измерения температуры насыщения $\pm 0.43^\circ\text{C}$. Показания давления ASG Edwards сравнивались с показаниями более точного деформационно-ионизационного вакуумметра Setra-730 (диапазон рабочих давлений — от 0.033 до 1.2 кПа) в области перекрытия их диапазонов измерения. Неопределенность измерения Setra-730 составляет $\pm 0.25\%$ от текущего значе-

ния. Различия показаний вакуумметров находятся в пределах неопределенности измерений, которые обусловлены шумовыми характеристиками датчиков. На датчик Setra-730 получен калибровочный сертификат.

Для измерения тепловых потоков в днище рабочей камеры толщиной 12 мм сбоку на различной высоте просверлено пять отверстий диаметром 1.5 мм с шагом 2 мм. В эти отверстия вставлены медь-константановые термопары в нержавеющей капиллярах диаметром 1.5 мм. Расстояние от оси отверстия под верхнюю термопару до теплоотдающей поверхности составляет 2 мм. Качественные требования к измерительным преобразователям температуры (ИПТ), их монтажу, направленные на уменьшение методической погрешности измерения, изложены в [13]: «объем и размеры ИПТ следует выбирать минимальными; теплофизические свойства ИПТ по возможности должны быть близки к теплофизическим свойствам исследуемого тела; измеритель должен располагаться в изотермической области, что особенно важно при исследовании поля температуры в непосредственной близости от границ тела. Если измеритель температуры расположен достаточно далеко от поверхности исследуемого тела, то вносимые им температурные возмущения не достигают границ тела. Такое тело по отношению к ИПТ может рассматриваться как неограниченный массив (неограниченное пространство)».

Капилляры кабельных медь-константановых термопар, как правило, заполнены порошком двуокиси алюминия или магния, имеющим весьма низкую теплопроводность. В необходимом диапазоне температур 300–400 К теплопроводность двуокиси алюминия уменьшается с 40 до 28 Вт/(м К), а теплопроводность оксида магния — с 59 до 35 Вт/(м К). В то же время теплопроводность нержавеющей стали 12Х18Н10Т увеличивается от 15 до 16.5 Вт/(м К). Это значит, что теплопроводность днища, в котором измеряется градиент температур, меньше теплопроводности кабельной термопары. Такое сочетание теплопроводностей выбрано с целью уменьшения искажения поля температур, которым в данном случае можно пренебречь. Спай кабельных термопар располагается по центру канала, в котором расположена термопара, поэтому погрешность, вызываемая эксцентриситетом расположения термопары в канале, равна нулю. Кроме того, отверстия для термопар в днище просверлены по радиусам со смещением. Глубина погружения термопар внутрь достаточна, чтобы не учитывать перетечки по длине термопары из точки, где расположен спай, наружу.

Градиент температуры в днище определялся по показаниям пяти термопар, установленных на

различной высоте по толщине днища. Значения температуры с соответствующими координатами интерполировались прямой линией методом наименьших квадратов с использованием модели линейной регрессии. Все значения температуры принимались равновзвешенными. Распределение температур по толщине днища составляет

$$T = \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) x + T_w, \quad (1)$$

где x — расстояние, на котором располагаются термопары по толщине дна рабочей камеры, отсчитывается от поверхности нагрева.

Температура поверхности нагрева T_w также определялась по линейной экстраполяции профиля температур в днище по методу наименьших квадратов из (1). Температурный напор ΔT вычислялся как разница между температурой поверхности нагрева T_w и температурой насыщенных паров T_s .

Неопределенность измерения температуры поверхности днища ΔT_w складывалась из приборной неопределенности измерения температуры термопарой $\pm 0.3^\circ\text{C}$ и неопределенности измерения значения градиента температур, выражаемой остаточной дисперсией для определения параметра T_w из формулы (1). Неопределенность измерения температуры поверхности нагрева рассчитывалась по формуле

$\Delta T_w = \sqrt{(\theta_{\text{пр}})^2 + (\sigma_{T_w})^2}$, где $\theta_{\text{пр}}$ — приборная неопределенность измерения температуры термопарой, $^\circ\text{C}$; σ_{T_w} — остаточная дисперсия определения параметра T_w по градиенту температур (1). Суммарная неопределенность измерения температуры поверхности нагрева не превышала $\pm 0.8^\circ\text{C}$ при $q = 10^5$ Вт/м².

Неопределенность измерения разности температур между поверхностью нагрева и температурой насыщения рассчитывалась по следующей формуле:

$$\delta(\Delta T) = \sqrt{(\Delta T_w)^2 + (\Delta T_s)^2}.$$

Относительная неопределенность измерения данной разности температур $(\delta(\Delta T)/\Delta T)$ не превышала $\pm 7\%$.

Коэффициент теплопроводности стали 12Х18Н10Т рассчитывается по формуле, приведенной в [14]:

$$\lambda = 10 \pm 0.47 + (0.0164 \pm 0.2 \times 10^{-3})(T_w + 273). \quad (2)$$

По данным, приведенным в [14], неопределенность измерения коэффициента теплопроводности не превышает 4% в диапазоне температур 300–1300 К. Результаты измерений, полученные в работе [15], в пределах неопределенности измерений совпадают с [14].

Тепловой поток рассчитывается по температурному градиенту по уравнению Фурье

$$q = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

Неопределенность измерения теплового потока рассчитывается с учетом абсолютного значения неопределенности измерения коэффициента теплопроводности (2) по следующей формуле:

$$\Delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial \lambda} \Delta \lambda \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial T} \Delta \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2},$$

где $\Delta \lambda$ — неопределенность измерения коэффициента теплопроводности из (2); $\Delta(\partial T/\partial x)$ — остаточная дисперсия определения градиента температуры $\partial T/\partial x$. Относительная среднеквадратичная погрешность определения плотности теплового потока уменьшается с увеличением теплового потока. Расчетная погрешность составила около $\pm 16\%$ при тепловом потоке $q = 10^3$ Вт/м², около $\pm 10\%$ при $q = 10^4$ Вт/м² и $\pm 4\%$ при $q = 10^5$ Вт/м². При расчете теплового баланса между подаваемой нагрузкой и снимаемым тепловым потоком установлено, что в области перехода к развитому кипению тепловые потери составляют $\sim 10\%$, а при переходе к кризису потери уменьшаются до $\sim (4-5)\%$.

Исследование теплообмена при испарении и кипении в тонких горизонтальных слоях жидкости проводилось с использованием микроструктурированных 2D модулированных капиллярно-пористых покрытий. Покрытия наносились на дно специально изготовленных камер с использованием аддитивной технологии лазерной 3D-печати методом селективного лазерного плавления/спекания (SLM/SLS). Подробно технология нанесения покрытия описана в [12, 16]. В настоящей работе рассмотрены 2D модулированные структуры с синусоидальной зависимостью локальной толщины покрытия от горизонтальной координаты с целью обеспечения свободного и организованного удаления паровой фазы с поверхности нагрева для лучшей подпитки жидкостью. Максимальная высота гребней $\delta = 550$ мкм, минимальная высота (остаточный слой) $\delta_0 = 50$ мкм, амплитуда $A = \delta - \delta_0 = 500$ мкм, пористость $\varepsilon = 44\%$. Уравнение, задающее профиль покрытия, имеет вид

$$z = (A/2) \sin(2\pi x/\lambda_m) + A/2 + \delta_0,$$

где z — вертикальная координата, x — горизонтальная координата. Для отладки метода ИК-измерений использовались покрытия с длиной волны модуляции $\lambda_m = 3.5$ мм, составляющей ве-

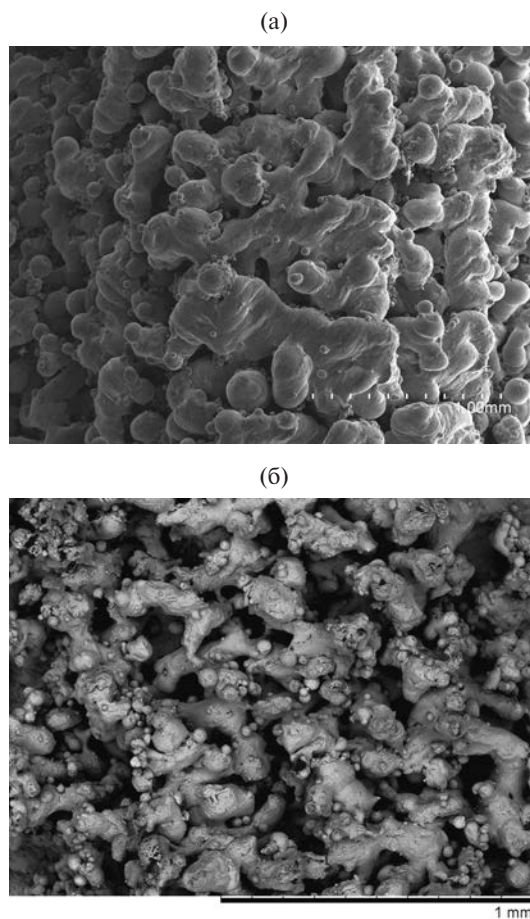


Рис. 2. Изображения капиллярно-пористых покрытий: (а) — из нержавеющей стали, (б) — из бронзы.

личину около четырех капиллярных постоянных для рабочей жидкости. Капиллярно-пористые покрытия различаются по коэффициентам теплопроводности материала металлического порошка. Теплопроводность материала покрытия из нержавеющей стали LPW 155 (15-5PH) составляет $\lambda \approx 20$ Вт/(м К) [17], теплопроводность материала покрытия из бронзы AISI C836000 — $\lambda \approx 89$ Вт/(м К) [18]. Морфология образца из нержавеющей стали анализировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, а морфология образца из бронзы — с помощью Hitachi TM1000 (рис. 2). Внутри пор и на поверхности оплавленных участков структур находятся мелкие частицы. Размер частиц, из которых изготовлены покрытия, составляет в среднем 20–40 мкм. Пористость определялась весовым методом путем измерения плотности образцов размером $10 \times 10 \times 5$ мм³ и сравнения результатов с плотностью материала, из которого изготовлены покрытия.

В качестве рабочей жидкости использовалась диэлектрическая жидкость HFE-7100, широко применяемая в современных систе-

мах охлаждения микро- и силовой электроники. Эксперименты проводились при давлении $P_s (P_s/P_{cr}) = 50$ кПа (2.2×10^{-2}), где P_s и P_{cr} — давление насыщения и критическое давление соответственно. В экспериментах на поверхности без покрытий исследовались слои HFE-7100 высотой 1.5, 2.5, 6.0, 10, 16, 25 и 35 мм. В экспериментах на капиллярно-пористых покрытиях рассматривались слои HFE-7100 высотой 1.5, 2.5, 6.0 и 25 мм.

Поле температуры теплоотдающей поверхности измерялось тепловизором FLIR x6530sc. Он имеет матрицу из теллурида кадмия-ртути, способную регистрировать излучение с длиной волны от 1.5 до 5.1 мкм. Чувствительность сенсора, эквивалентная шуму, равна 25 мК. Съемка проводилась при частоте кадров 250 Гц и размере кадра 320×256 пкс². Объектив ИК-камеры был установлен на расстоянии 50 мм от горизонтального смотрового окна из монокристалла германия с нанесенным просветляющим покрытием. Для устранения паразитных отражений от смотрового окна и свободной поверхности жидкости объектив камеры был установлен под углом 10° относительно вертикальной оси установки. Диапазон измеряемых температур находится в пределах от 5 до 150°C . Значения поля температуры были откалиброваны по осредненным во времени и по пространству показаниям трех термопар на теплоотдающей поверхности с учетом результатов проведенного анализа по ИК-спектрам поглощения HFE-7100.

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения для HFE-7100, снятые при различной температуре жидкости. По оси абсцисс отложена температура, соответствующая волновому вектору и пересчитанная по закону смещения Вина. ИК-луч проходил через слой жидкости толщи-

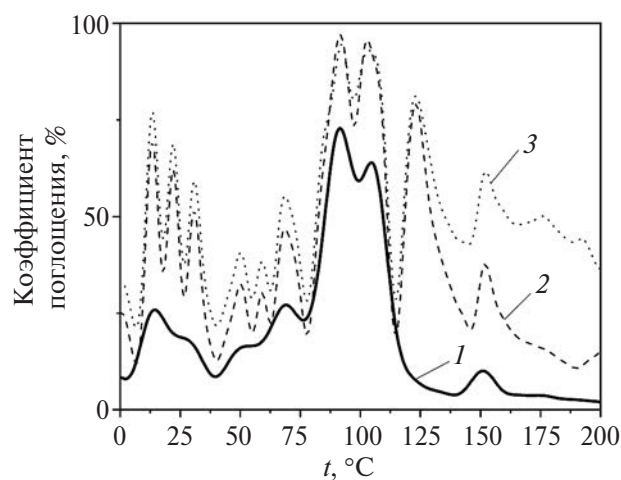


Рис. 3. Спектр поглощения HFE-7100 в зависимости от температуры жидкости: 1 — 20°C , 2 — 40°C , 3 — 50°C .

ной 2–3 мм. На основе их анализа установлено, что в диапазоне температур от 15 до 40°C поглощается от 30 до 80% ИК-излучения. В рабочем диапазоне температур от 41 до 65°C поглощается от 10 до 40%. В режиме пузырькового кипения, соответствующем $T_s = 41^\circ\text{C}$ ($P_s = 50$ кПа), поглощается около 10% излучения. Необходимо отметить, что при температурах ниже 41°C поглощение ИК-излучения резко увеличивается. В ходе методических измерений были получены калибровочные зависимости температуры поверхности нагрева, измеренной тепловизором, от показаний контактных датчиков, установленных в центре экспериментального участка на поверхность пористого материала. Прямые калибровочные измерения позволили учесть поглощение ИК-излучения теплонагруженной поверхности слоем жидкости, парами жидкости внутри установки и смотрового окна. Калибровка ИК-камеры проводилась в идентичных условиях рабочих экспериментов по давлению и степени нагрева поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость значений критического теплового потока (КТП) от высоты слоя HFE-7100 на капиллярно-пористых покрытиях и на поверхности без покрытий при давлении $P_s = 50$ кПа. На поверхности без покрытий в слоях HFE-7100 высотой 1.5 и 2.5 мм реализовывался кризис осушения поверхности, когда в центре поверхности возникало сухое пятно, распространяющееся к стенкам рабочей камеры. Этот кризис возникал до достижения значений КТП, рассчитанных по формулам Кутателадзе [19] и Ягова [20], полученным для условий кипения в большом объеме. С увеличением высоты слоя жидкости с 1.5 до 16 мм значения КТП возрастали на порядок, а кризис осушения поверхности сменялся на гидродинамический кризис, при котором на поверхности возникала паровая пленка, а над ней образовывался взвешенный парожидкостный слой. Значения КТП, полученные в слоях жидкости высотой 10, 16, 25 и 35 мм на поверхности без покрытий, находятся между расчетными значениями по формулам [19, 20]. В слое жидкости высотой 16 мм на поверхности без покрытий получено максимальное значение КТП (рис. 4). При высотах слоя жидкости 25 и 35 мм величина КТП остается практически постоянной. Таким образом, при сравнении значений КТП установлено, что в слоях HFE-7100 выше 16 мм происходит переход режима теплообмена от кипения в тонких слоях жидкости к кипению в большом объеме. При давлении 50 кПа значение капиллярной постоянной для HFE-7100 составля-

ет $b \sim 0.9$ мм. Соответственно, при высоте слоя HFE-7100 более $18b$ величину КТП на поверхности без покрытий можно оценить по формулам [19, 20].

На капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали в слоях жидкости высотой 1.5, 2.5 и 6.0 мм кризис осушения поверхности также возникал до достижения расчетных значений КТП по формулам [19, 20]. На покрытии из бронзы величина КТП достигала расчетных значений по формуле [20] уже в слое жидкости высотой 6 мм. В целом значения КТП, полученные на капиллярно-пористом покрытии из бронзы, были выше, чем на покрытии из нержавеющей стали во всем исследованном диапазоне высот слоя жидкости. В слое HFE-7100 высотой 25 мм по сравнению с поверхностью без покрытий на образце из нержавеющей стали значение КТП больше на 226%, а на покрытии из бронзы — на 248%. Более высокие значения КТП на покрытии из бронзы по сравнению с покрытием из нержавеющей стали получены также в работе [21] в большом диапазоне приведенных давлений с использованием n -додекана в качестве рабочей жидкости.

На капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали достигались более высокие значения коэффициента теплоотдачи, чем на покрытии из бронзы во всем исследованном диапазоне высот слоя жидкости. На рис. 5 представлено сравнение кривых кипения, полученных на капиллярно-пористых покрытиях и на поверхности без покрытий в слое HFE-7100 высотой 25 мм. При плотности теплового потока $q \sim 190$ кВт/м² значение коэффициента теплоотдачи на покрытии из нержавеющей стали составило 27.4 кВт/(м² К), а на покрытии из бронзы только 6.1 кВт/(м² К). В предкризисном режиме на поверхности без покрытий при $q \sim 102$ кВт/м² значение коэффициента теплоотдачи равно 3.1 кВт/(м² К). Если учесть, что температура насыщения HFE-7100 при 50 кПа составляет 41°C, то на покрытии из нержавеющей стали в предкризисном режиме при $q \sim 230$ кВт/м² температура поверхности $\sim 50^\circ\text{C}$. Это обеспечивает значительный запас по росту рабочей температуры, например, для условий эксплуатации различных электронных устройств с использованием данной охлаждающей жидкости.

На рис. 6 представлено сравнение кривых кипения, полученных в слое высотой 2.5 мм. Количественные соотношения между значениями температурного напора в слоях высотой 25 (рис. 5) и 2.5 мм (рис. 6) отличаются, но вывод по сравнительным оценкам сохраняется: на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали значения температурного напора

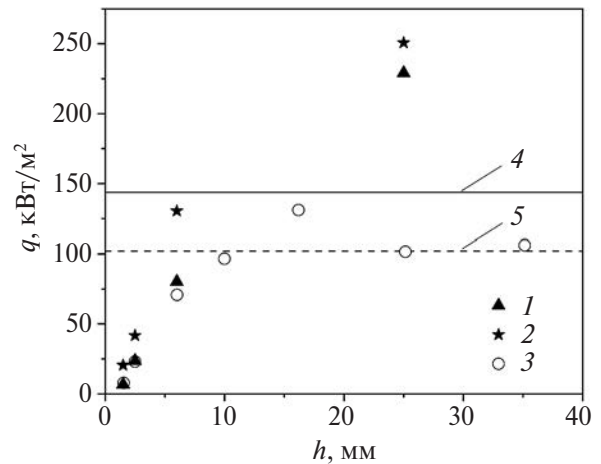


Рис. 4. Влияние высоты слоя HFE-7100 на значения КТП при 50 кПа: 1 — данные, полученные на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали; 2 — на покрытии из бронзы; 3 — на поверхности без покрытия; 4 — результаты расчета по формуле [19]; 5 — по [20].

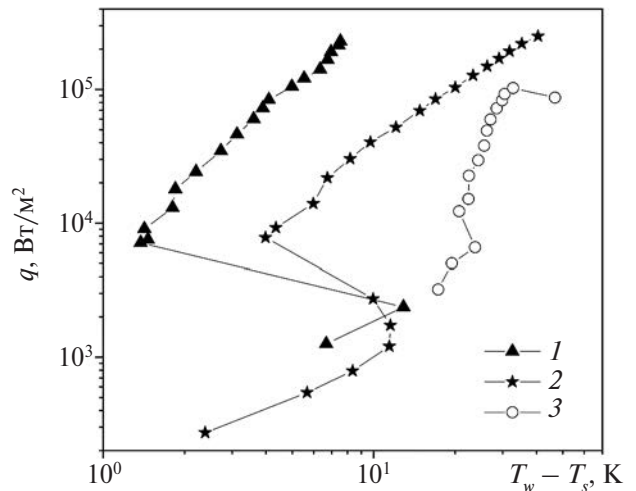


Рис. 5. Зависимости плотности теплового потока от температурного напора в слое HFE-7100 высотой 25 мм при 50 кПа: 1 — данные, полученные на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали; 2 — на покрытии из бронзы; 3 — на поверхности без покрытия.

ра ниже, чем на покрытии из бронзы. Причиной интенсификации теплообмена при кипении является то, что в отличие от покрытия из бронзы на покрытии из нержавеющей стали возникали обширные участки, покрытые пузырями диаметром менее миллиметра (рис. 7). По мере увеличения плотности теплового потока данные пузыри возникали на большей площади поверхности покрытия. Образование пузырей диаметром менее миллиметра на покрытии из нержавеющей

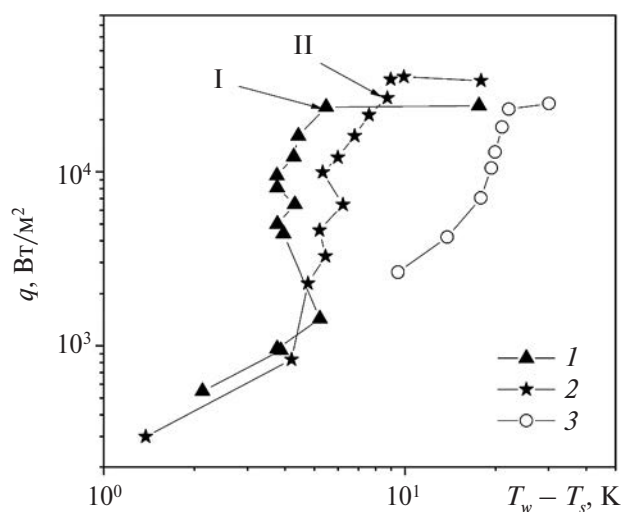


Рис. 6. Зависимости плотности теплового потока от температурного напора в слое HFE-7100 высотой 2.5 мм при 50 кПа: 1 – данные, полученные на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали; 2 – на покрытии из бронзы; 3 – на поверхности без покрытия.

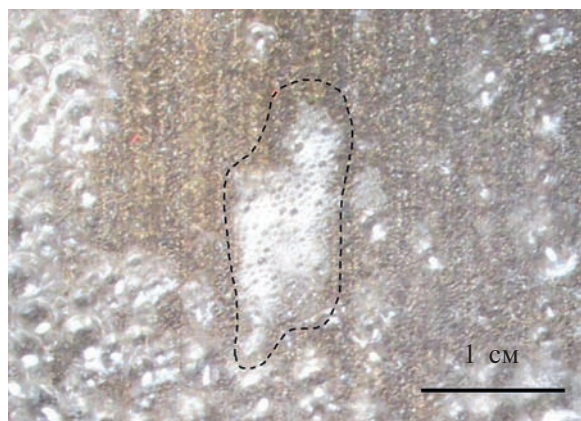


Рис. 7. Фрагмент процесса кипения на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали при $q = 6.5$ кВт/м², $T_w - T_s = 4.3$ К: штриховой линией выделен участок поверхности, покрытый пузырями диаметром менее 1 мм.

стали наблюдалось также в [16] с использованием *n*-додекана в качестве рабочей жидкости. Таким образом, на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали образуются очень мелкие пузырьки пара с большой плотностью заселения поверхности, которые существенно интенсифицируют теплообмен при кипении.

Исследования процессов кипения слоя жидкости высотой 25 мм с применением ИК-термографии в данной работе не проводились. На рис. 8, 9 представлены поля температуры вдоль теплоотдающей поверхности при кипении в слое HFE-7100 высотой 2.5 мм на капиллярно-

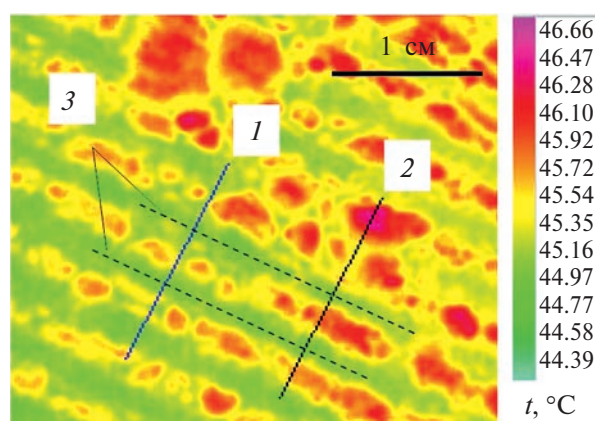
пористых покрытиях при близких плотностях теплового потока (для покрытия из нержавеющей стали $q = 23.6$ кВт/м², из бронзы $q = 26.6$ кВт/м²). Точки, для которых проводился анализ поля температуры, на рис. 6 обозначены как I и II для покрытия из нержавеющей стали и из бронзы соответственно. Оценки перепада температур для заданного теплового потока по высоте гребня покрытия выполнены по формуле

$$T_w - T_\delta = q\delta/\lambda_{\text{eff}}, \quad (3)$$

где T_δ – температура верхней точки гребня покрытия, К; $\delta = 0.55 \times 10^{-3}$ м – высота гребня. Расчет эффективной теплопроводности покрытия λ_{eff} осуществлялся по формуле

$$\lambda_{\text{eff}} = (2 - 3\varepsilon)\lambda/2, \quad (4)$$

(а)



(б)

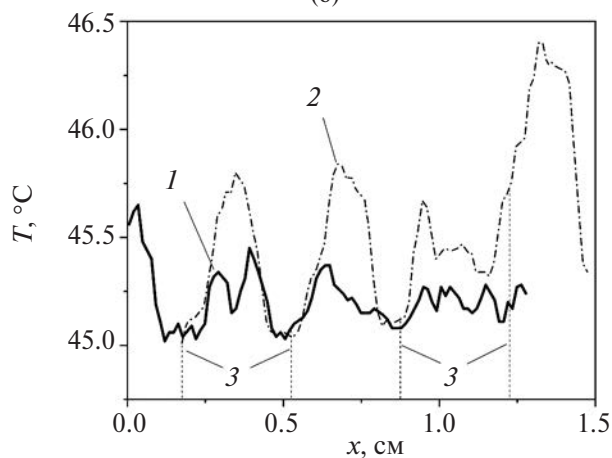


Рис. 8. Поля температуры на теплоотдающей поверхности при кипении в слое HFE-7100 высотой 2.5 мм на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали при $q = 23.6$ кВт/м², $T_w - T_s = 5.5$ К в точке I (рис. 6): (а) – изображение поля температуры; (б) – зависимости температуры от длины среза; 1 – срез 1 в поперечном направлении (без пузырей); 2 – срез 2 в поперечном направлении (с пузырями); 3 – вершины гребней покрытий (длина волны модуляции $\lambda_m = 3.5$ мм).

где ε — пористость покрытия; λ — теплопроводность материала покрытия, Вт/(м К). В работе [22] формула (4) получена для случаев, когда теплопроводность жидкости намного меньше теплопроводности материала покрытия.

Для покрытия из нержавеющей стали ($\lambda_{\text{eff}} = 6.8$ Вт/(м К)) оценки по формуле (3) показывают, что разница температур по высоте покрытия $T_w - T_\delta$ составляет $\sim 0.95^\circ\text{C}$ при $q = 23.6$ кВт/м². На срезе 1 без пузырей (рис. 8) температура в зоне впадин между гребней и тем-

пература на вершинах гребней покрытия из нержавеющей стали отличаются на $\sim 0.5\text{--}0.6^\circ\text{C}$. Это почти в два раза меньше приведенной выше оценки по формуле (3). Сильный перегрев у основания покрытия из нержавеющей стали (в зоне впадин между гребней) приводит к активации большого диапазона размеров и, соответственно, большого количества центров парообразования, что обуславливает образование множества мелких пузырьков (рис. 7), которые не видны на кадрах термографической съемки. В результате поверхность впадины охлаждается, разность температур во впадине и на вершине гребня покрытия уменьшается и вследствие развития активного кипения становится существенно меньше оценок по уравнению (3), обеспечивая температурный напор $T_w - T_s = 5.5$ К при $q = 23.6$ кВт/м².

Для покрытия из бронзы ($\lambda_{\text{eff}} = 30.6$ Вт/(м К)) оценка разницы температур по высоте составляет $\sim 0.24^\circ\text{C}$ при $q = 26.6$ кВт/м². Поскольку эффективный коэффициент теплопроводности у покрытия из бронзы высокий, температурное поле на различных участках поверхности сравнительно однородное. Температура в зоне впадин между гребней и температура на вершинах гребней покрытия из бронзы в области без пузырей (срез 1 на рис. 9) отличается всего на $\sim 0.2\text{--}0.3^\circ\text{C}$, и это согласуется с оценкой по формуле (3).

В области, где образуются крупные пузыри, как на покрытии из нержавеющей стали, так и на покрытии из бронзы перепад температур выше, чем по оценкам (3). В области с более плотным расположением пузырей (срез 2, рис. 8) температура между зоной впадин и вершинами гребней на покрытии из нержавеющей стали может отличаться на $\sim 1.2\text{--}1.5^\circ\text{C}$. Это объясняется тем, что в оболочке пузырей (в тонкой пленке жидкости) происходит преломление ИК-излучения, из-за чего отображаемые значения температуры поверхности в зонах интенсивного кипения по величине выше, чем в зонах с отсутствием пузырей. Реальная локальная температура под каждым пузырем может быть намного ниже, что иллюстрируется данными на рис. 10, полученными на поверхности без покрытий при тех же условиях. На рис. 10 видно, что температура поверхности под лопающимся пузырем ниже, чем при наличии тонкой пленки жидкости над пузырем. Это обстоятельство определяет необходимость корректного решения возникающих вопросов, связанных с восстановлением температурных полей на теплоотдающей поверхности в зоне растущих паровых пузырей при кипении в тонких пленках диэлектрической жидкости. Важно отметить, что при анализе полученных экспери-

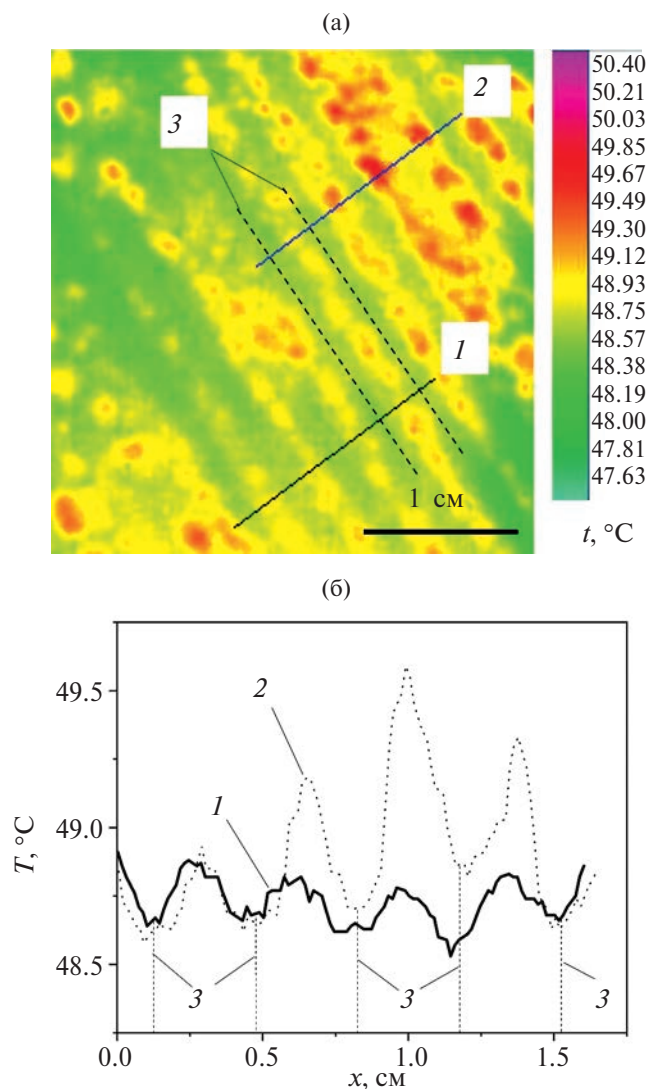


Рис. 9. Поля температуры на теплоотдающей поверхности при кипении в слое HFE-7100 высотой 2.5 мм на капиллярно-пористом покрытии из бронзы при $q = 26.6$ кВт/м², $T_w - T_s = 8.7$ К в точке II (рис. 6): (а) — изображение поля температуры; (б) — зависимости температуры от длины среза; 1 — срез 1 в поперечном направлении (без пузырей); 2 — срез 2 в поперечном направлении (с пузырями); 3 — вершины гребней покрытий (длина волны модуляции $\lambda_m = 3.5$ мм).

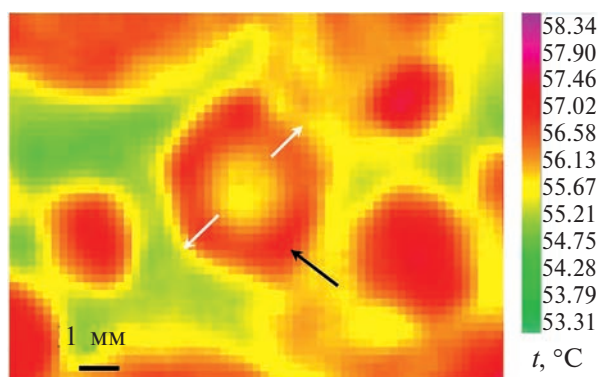


Рис. 10. Поля температуры на теплоотдающей поверхности без покрытий при кипении в слое HFE-7100 высотой 2.5 мм при $q = 22.9$ кВт/м², $T_w - T_s = 22.1$ К: черная стрелка — лопающийся пузырь, белые стрелки — направления разрыва оболочки пузыря.

ментальных данных по распределению активных центров парообразования при кипении и по соответствующим температурным полям необходимо учитывать возникающую неравномерность распределения толщины пленки жидкости (на микро- и макромасштабах) на протяженных по размерам теплоотдающих поверхностях, в особенности при наличии используемых микроструктурированных капиллярно-пористых покрытий.

Пузыри, образующиеся на покрытии из нержавеющей стали, имеют сферическую форму с радиусом $R \sim 1.3\text{--}1.5$ мм. Одиночные пузыри на покрытии из нержавеющей стали существуют относительно недолго (около 30–50 мс), затем происходит коалесценция соседних пузырей. В рамках проведенного анализа были обработаны экспериментальные данные по нескольким пузырям и для зависимости радиуса пузырей от времени получено соотношение $R_{st} = 1.85 \times 10^{-3} t^{0.08}$, для скорости роста — $\dot{R}_{st} = 1.38 \times 10^{-4} t^{-0.92}$. В промежутке времени от 4 до 16 мс скорость роста изменялась от 0.023 до 6.28×10^{-3} см/с. Для покрытия из бронзы в области, где пузыри расположены наиболее плотно (срез 2 на рис. 9), температура между зоной впадин и вершинами гребней отличается на $\sim 0.6\text{--}0.8^\circ\text{C}$. Пузыри, образующиеся на покрытии из бронзы, имеют преимущественно форму эллипса с эквивалентным радиусом $R_{\sim} 2\text{--}2.3$ мм (рис. 9). При тепловом потоке $q = 26.6$ кВт/м² коалесценция пузырей наблюдается сравнительно редко. Для зависимости радиуса пузырей от времени было получено соотношение $R_{br} = 0.019 t^{0.54}$, для скорости роста — $\dot{R}_{br} = 0.01 t^{-0.46}$. В промежутке времени 4–16 мс скорость роста изменялась от 0.129 до 0.069 см/с.

Более высокая скорость роста пузырей на покрытии из бронзы приводит к интенсивным микроконвективным течениям между ними, способствуя выравниванию поля температуры и создавая более однородное распределение плотности отводимого теплового потока по поверхности. По этой причине на покрытии из бронзы кризис осушения поверхности возникает при более высоких тепловых потоках, чем на покрытии из нержавеющей стали (рис. 4).

Низкая скорость роста пузырей на поверхности с покрытием из нержавеющей стали приводит к возникновению менее интенсивных микроконвективных течений, чем на поверхности с покрытием из бронзы. В результате на поверхности во впадинах покрытия образуются зоны с высоким локальным перегревом, которые приводят к образованию сухих пятен и кризису осушения поверхности при меньших тепловых потоках, чем на покрытии из бронзы (рис. 4).

С помощью высокоскоростной ИК-термографии была изучена динамика развития кризисных явлений в слое жидкости высотой 2.5 мм (рис. 11). За время t_1 на рис. 11 взят момент, когда в центре сухого пятна четко видно осушенную поверхность нагрева. Момент времени t_2 — произвольный. Граница фронта осушения имеет ячеистую структуру, при которой наблюдаются регулярные «языки» перегрева теплоотдающей поверхности, распространяющиеся вдоль впадин микроструктурированных каналов. Спустя некоторое время после возникновения сухого пятна наблюдается существенная разница в скоростях распространения фронта осушения вдоль впадин микроструктурированных каналов и поперек каналов. Обработка экспериментальных данных (рис. 12) показывает, что спустя ~ 340 с скорость распространения границы сухих пятен вдоль каналов (~ 0.12 мм/с) примерно в два раза выше, чем в поперечном направлении (~ 0.06 мм/с). Как только внутри участка одного гребня покрытия полностью испаряется жидкость, фронт осушения быстро охватывает гребень покрытия в продольном направлении. В поперечном направлении соседние гребни покрытия остаются смоченными жидкостью, из-за чего фронт осушения движется и захватывает их постепенно по мере роста температуры.

На рис. 13 показано, что «языки» перегрева теплоотдающей поверхности на покрытии из нержавеющей стали не так ярко выражены, поскольку скорости распространения фронта осушения вдоль впадин микроструктурированных каналов и поперек каналов слабо различаются. Градиент температур на срезах от области покрытия, смоченной жидкостью, к центру сухого пятна составляет $\sim 20^\circ\text{C}$ (рис. 13). Разница

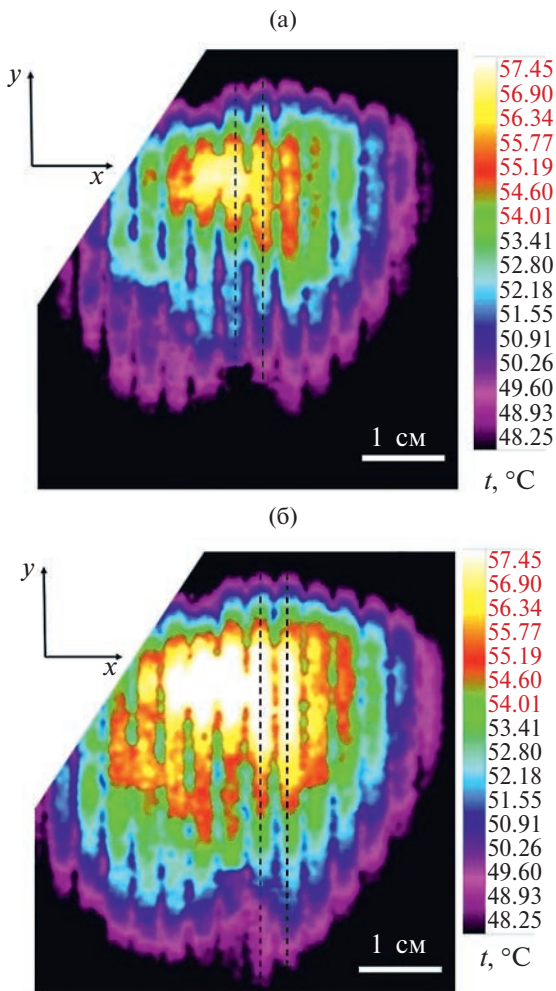


Рис. 11. Динамика распространения сухого пятна на капиллярно-пористом покрытии из бронзы при высоте слоя жидкости 2.5 мм, $q \sim 40$ кВт/м² за промежуток времени $t_2 - t_1 = 67$ с: (а) – сухое пятно, соответствующее времени t_1 ; (б) – времени t_2 ; штриховые линии – вершины гребней покрытия.

температур в зоне, смоченной жидкостью, между вершиной гребня покрытия и более горячей впадиной $\sim 0.5^\circ\text{C}$. В области сухого пятна разница температур между вершиной гребня покрытия и впадиной незначительна. Для сравнения на рис. 14 показано, что фронт осушения на покрытии из бронзы имеет выраженную ячеистую структуру с резкими границами. Градиент температур на срезах от области покрытия, смоченной жидкостью, к центру сухого пятна составляет $\sim 7^\circ\text{C}$ (рис. 13). Разница температур в зоне, смоченной жидкостью, между вершиной гребня покрытия и более горячей впадиной также $\sim 0.5^\circ\text{C}$, а в области сухого пятна разница температур незначительна. По срезу 1 (рис. 14б) видны границы ячеистой структуры фронта осушения на капиллярно-пористом покрытии из бронзы.

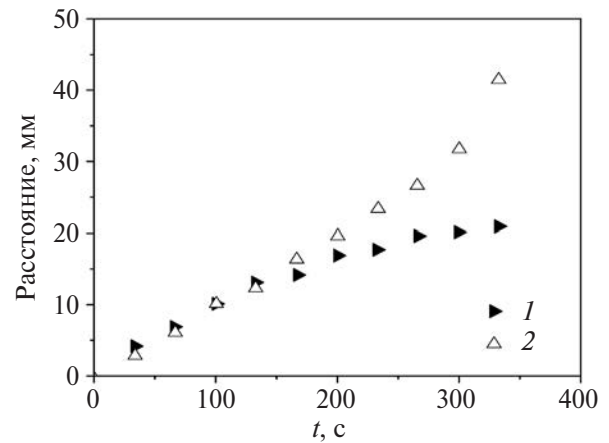


Рис. 12. Эволюция распространения границы фронта осушения по двум направлениям координат (1 – поперек каналов, 2 – вдоль) на капиллярно-пористом покрытии из бронзы при высоте слоя жидкости 2.5 мм, $q \sim 40$ кВт/м².

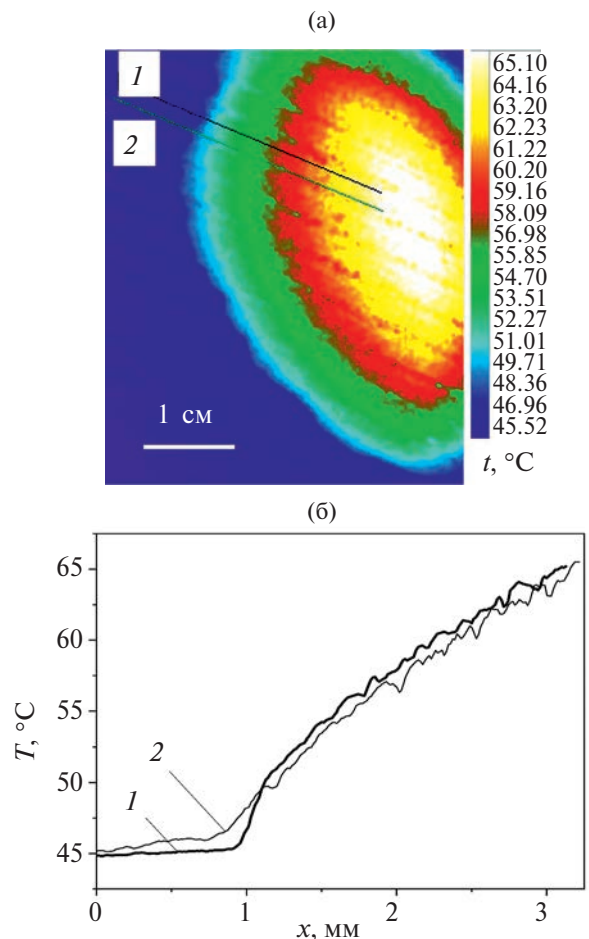


Рис. 13. Поля температуры на теплоотдающей поверхности в области сухого пятна на капиллярно-пористом покрытии из нержавеющей стали: (а) – изображение поля температуры; (б) – зависимости температуры от длины среза; 1 – срез 1 в области вершины гребня покрытия, 2 – срез 2 в области остаточного слоя между гребней покрытия.

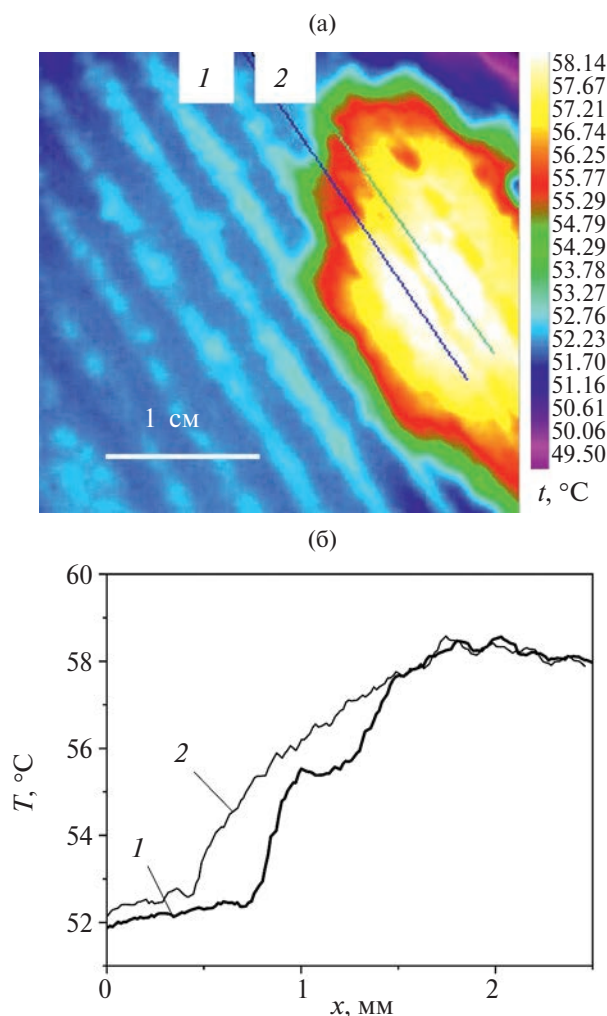


Рис. 14. Поля температуры на теплоотдающей поверхности в области сухого пятна на капиллярно-пористом покрытии из бронзы: (а) — изображение поля температуры; (б) — зависимости температуры от длины среза; 1 — срез 1 в области вершины гребня покрытия, 2 — срез 2 в области остаточного слоя между гребней покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментального исследования теплообмена при кипении тонкого горизонтального слоя HFE-7100 при давлении 50 кПа на капиллярно-пористых покрытиях с различной теплопроводностью. Показано, что расчетные зависимости значений КТП, разработанные для условий кипения в большом объеме жидкости, применимы для слоев HFE-7100 высотой ориентировочно более 18*b*. На покрытии из бронзы величина КТП достигала расчетных значений по зависимостям для большого объема уже в слое жидкости высотой 6 мм (около 7*b*). В слое HFE-7100 высотой 25 мм

на образце из нержавеющей стали значение КТП больше на 226%, а на покрытии из бронзы — на 248% по сравнению с поверхностью без покрытий.

Установлено, что при плотности теплового потока $q \sim 190$ кВт/м² в слое жидкости высотой 25 мм значение коэффициента теплоотдачи на покрытии из нержавеющей стали составляет 27.4 кВт/(м² К), а на покрытии из бронзы — 6.1 кВт/(м² К). С помощью высокоскоростной ИК-термографии показано, что на покрытии из нержавеющей стали по высоте от основания до вершины гребня устанавливается значительный температурный градиент, приводящий к активации действующих центров парообразования с большим диапазоном размеров, чем на покрытии из бронзы. Обработка данных по динамике развития кризисных явлений, полученных с использованием ИК-термографии, показывает, что скорость распространения границы сухих пятен вдоль каналов капиллярно-пористых покрытий примерно в два раза больше, чем в поперечном направлении. Таким образом, можно заключить, что методика высокоскоростной ИК-термографии характеризуется хорошей работоспособностью, возможностями для регистрации целого ряда микрохарактеристик кипения и динамических параметров развития переходных процессов и кризисных явлений при теплообмене в тонких слоях жидкостей. При обработке данной методики и анализе экспериментальных данных определен ряд проблемных вопросов, связанных с восстановлением температурных полей на теплоотдающей поверхности в зоне растущих паровых пузырей при кипении в тонких пленках диэлектрической жидкости, в особенности при наличии микроструктурированных капиллярно-пористых покрытий.

Авторы выражают благодарность В.П. Бесмельцеву, С.Г. Баеву за помощь в изготовлении капиллярно-пористых покрытий и В.В. Головахину за анализ ИК-спектров поглощения HFE-7100.

Все исследования по теплообмену и развитию кризисных явлений поддержаны Российским научным фондом (грант № 23-19-00245). Отладка метода ИК-измерений и проведение соответствующих калибровочных экспериментов применительно к диэлектрической жидкости HFE-7100 выполнены в рамках госзадания ИТ СО РАН (№121031800216-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leong K.C., Ho J.Y., Wong K.K. A Critical Review of Pool and Flow Boiling Heat Transfer of Dielectric Fluids on Enhanced Surfaces // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 112. P. 999.

2. Zhang C., Sun X., Han Z., Li X., Dong J. Energy Saving Potential Analysis of Twophase Immersion Cooling System with Multi-mode Condenser // *Appl. Therm. Eng.* 2023. V. 219. 119614.
3. 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 // *TBT.* 2017. Т. 55. № 6. С. 712.
4. Дедов А.В., Забиров А.Р., Слива А.П., Федорович С.Д., Ягов В.В. Влияние углеродистого покрытия поверхности на теплообмен при нестационарном пленочном кипении // *TBT.* 2019. Т. 57. № 1. С. 72.
5. Aksyanov R.A., Kokhanova Y.S., Kuimov E.S., Gortyshev Y.F., Popov I.A. Recommendations for Improving the Efficiency of Radio-Electronic Equipment Cooling Systems // *Russ. Aeronautics.* 2021. V. 64. P. 291.
6. Chinnov E.A., Khmel S.Ya., Vladimirov V.Yu., Safonov A.I., Semionov V.V., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Boiling Heat Transfer Enhancement on Biphilic Surfaces // *Energies.* 2022. V. 15. № 19. P. 7296.
7. Dedov A.V., Khaziev I.A., Laharev D.A., Fedorovich S.D. Study of Nucleate Pool Boiling Heat Transfer Enhancement on Surfaces Modified by Beam Technologies // *Heat Transfer Eng.* 2022. V. 43. № 7. P. 598.
8. Kuzma-Kichta Y.A., Ivanov N.S., Lavrikov A.V., Chungunov D.V. Intensification of Heat Transfer During Boiling and Condensation by Means of Micro- and Nanoparticle Coatings // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2023. V. 96. P. 345.
9. Gao B., Zhao H., Peng L., Sun Z. A Review of Research Progress in Selective Laser Melting (SLM) // *Micromachines.* 2022. V. 14. № 1. P. 57.
10. Alvariño P.F., Simón M.L.S., dos Santos Guzella M., Paz J.M.A., Jabardo J.M.S., Gómez L.C. Experimental Investigation of the CHF of HFE-7100 under Pool Boiling Conditions on Differently Roughened Surfaces // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2019. V. 139. P. 269.
11. Fan X., Gu S., Lei J., Luo G., Meng F., Wu L., Gu S. Experimental and Analytical Study on the Influence of Saturation Pressure and Surface Roughness on Pool Boiling CHF of HFE-7100 // *Int. J. Chem. Eng.* 2022. V. 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/4875208>
12. Zhukov V.I., Pavlenko A.N., Shvetsov D.A. The Effect of Pressure on Heat Transfer at Evaporation/Boiling in Horizontal Liquid Layers of Various Heights on a Microstructured Surface Produced by 3D Laser Printing // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2020. V. 163. 120488.
13. Ярышев Н.А. Теоретические основы измерения нестационарной температуры. 2-е изд., перераб. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 255 с.
14. Олейник Б.П., Сурин В.Г., Петрова О.К. Исследование теплопроводности нержавеющей и низкоуглеродистой сталей // *TBT.* 1985. Т. 23. № 3. С. 500.
15. Станкус С.В., Савченко И.В., Багинский А.В., Верба О.И., Прокопьев А.М., Хайрулин Р.А. Коэффициент теплопроводности нержавеющей стали 12Х18Н10Т в широком интервале температур // *TBT.* 2008. Т. 46. № 5. С. 795.
16. Бессмельцев В.П., Павленко А.Н., Жуков В.И. Разработка технологии создания структурированных капиллярно-пористых покрытий методом 3D-печати для интенсификации теплообмена при кипении // *Автометрия.* 2019. Т. 55. № 6. С. 25.
17. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. Марочник сталей и сплавов. 2-е изд., доп. и испр. / Под ред. Зубченко А.С. М.: Машиностроение, 2003. 784 с.
18. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Спр. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
19. Кутателадзе С.С. Гидромеханическая модель кризиса теплообмена в кипящей жидкости при свободной конвекции // *ЖТФ.* 1950. Т. 20. № 11. С. 1389.
20. Yagov V.V. Is a Crisis in Pool Boiling Actually a Hydrodynamic Phenomenon? // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2014. V. 73. P. 265.
21. Shvetsov D.A., Pavlenko A.N., Brester A.E., Zhukov V.I. Experimental Study of Heat Transfer During Boiling in a Thin Layer of Liquid on Surfaces with Structured Porous Coatings // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2119. № 1. 012082.
22. Bodla K.K., Murthy J.Y., Garimella S.V. Direct Simulation of Thermal Transport Through Sintered Wick Microstructures // *J. Heat Transfer.* 2012. V. 134. 012602.

О КРИЗИСАХ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ В ЦИЛИНДРЕ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2024 г. М. М. Вотякова^{1, 2, *}, В. Г. Данилов^{3, 4},
А. А. Ковалишин⁵, Д. С. Миненков^{1, 2, **}

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

⁴Московский технический университет связи и информатики, Россия

⁵Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

*E-mail: votiakova.mm@phystech.edu

**E-mail: minenkov.ds@gmail.com

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Решена задача о кризисе тепловыделения в потоке жидкости в цилиндре, и обнаружен сглаженный эффект типа запираания тепловой конвекции в пористой среде. Рассмотрен ламинарный поток жидкости в цилиндре круглого сечения с учетом нагрева жидкости через стенки. На основе уравнений Эйлера для некоторых режимов теплообмена получена осредненная по сечению одномерная математическая модель, включающая плотность, давление, температуру и продольную скорость. Для жидкости сверхкритического давления модель замкнута при помощи уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Если задать все граничные условия в начале цилиндра (для давления, температуры и скорости), то уравнения модели имеют решение при любых значениях тепловыделения, но при достаточно интенсивном тепловыделении температура начинает быстро возрастать, что сглаженным образом отражает эффект «запираания потока». Исследованная в работе математическая модель приближенно описывает поведение потока сжимаемой жидкости в цилиндре при нагреве в сверхкритическом режиме и может быть использована для моделирования процессов теплообмена в различных трубопроводах.

DOI: 10.31857/S0040364424060091

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов теплообмена в течении воды при сверхкритических параметрах имеет большое значение для разработки современных реакторных установок [1, 2]. В основном эффекты и зависимости для подобных течений исследуются экспериментально (см., например, [3–8]) и в меньшей степени при помощи численного счета (см. [9, 10]). По итогам экспериментов предлагаются эмпирические модели (см. обзор [11], а также сравнение результатов для разных моделей с экспериментом на рис. 4 в [4]). Подробный обзор исследований свойств теплопроводности и тепловой конвекции для сверхкритических жидкостей можно найти в [12].

Несмотря на большое количество работ, посвященных данной тематике, следует заметить, что аналитических результатов, описывающих течение нагреваемой сверхкритической жидко-

сти, недостаточно из-за сложности этой задачи. В настоящей работе рассматривается упрощенная одномерная модель течения, которая была использована для описания тепловой конвекции через завал [13], но которую можно также применять для расчета осредненных по сечению трубы величин. Такой подход позволяет исследовать некоторые закономерности теплообмена в течениях сверхкритических жидкостей с помощью аналитических (асимптотических) формул.

Целью данной работы является аналитическое исследование движения жидкости в нагреваемом цилиндре (трубе) при сверхкритическом давлении.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математической моделью для этого исследования выбрано осредненное уравнение движения. Предположим, что в трубе ламинарный по-

ток и сформировано течение Пуазейля (см., например, [14]), тогда известно, что средняя скорость по сечению (расход) удовлетворяет закону движения типа закона Дарси, т.е. расход жидкости в трубе подчиняется тем же уравнениям, что и скорость фильтрации жидкости (газа) в пористой среде. Фильтрация нагреваемого газа (тепловая конвекция в пористой среде) была исследована в [13]. Было показано, что, когда интенсивность тепловыделения превышает критическое значение, происходит «запирание» потока: газ через среду не течет и температура его бесконечно возрастает. Этот эффект описан в [13] для идеального газа и в данной работе обобщен на случай уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Если заданы граничные условия для давления в начале и в конце цилиндра, а также значение температуры в начале, то уравнения модели разрешимы лишь при значениях тепловыделения ниже критического. При приближении к критическому значению тепловыделения температура в конце цилиндра стремится к бесконечности, а скорость в начале — к нулю, в таком случае говорится о «кризисе тепловыделения» или о «запирании потока». В [13] пренебрегалось теплопроводностью газа и рассматривалось течение в вертикальном цилиндре, верхнее основание которого открыто в атмосферу. Главное отличие рассматриваемой в данной работе задачи состоит в исследовании другого уравнения состояния среды (в [13] исследовалось уравнение состояния идеального газа). Отметим также, что задача с давлением, заданным на входе и на выходе из трубы, может моделировать истечение жидкости в большой объем (резервуар и т.д.). В то же время задача с условиями, заданными на входе в трубу, моделирует собственное течение в трубе, рассматриваемой как часть трубопровода.

Обозначим координату $x \in [0, L]$, направленную вдоль оси цилиндра (трубы), и рассмотрим стационарную одномерную систему уравнений неразрывности, движения (записанного в форме закона Дарси) и энергии для определения давления P , плотности ρ , температуры T и скорости вдоль трубы U , осредненных по сечению трубы и обезразмеренных, так что можно считать $L = 1$:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho U) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} P = -\varepsilon U, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}((E + P)U) = M^2 q(x). \quad (3)$$

Здесь $0 < \varepsilon \ll 1$ — малый параметр, возникающий в результате обезразмеривания (как будет показано ниже, в представляющих интерес слу-

чаях $\varepsilon \sim 10^{-6}$) и отвечающий за падение давления вдоль трубы; параметр M^2 — линейная плотность мощности тепловыделения ($M \geq 0$); профиль тепловыделения $q = q(x)$ нормирован как

$$\int_0^L q(x) dx = 1,$$

и, вообще говоря, переменный. В случае нагрева уравнение энергии в таком виде рассматривается, например, в [15].

Для замыкания системы нужно добавить уравнение состояния вещества для сжимаемой жидкости (жидкости при сверхкритическом давлении) — уравнение Ван-дер-Ваальса

$$R\rho T = (P + a\rho^2)(1 - b\rho). \quad (4)$$

В безразмерном уравнении (4), где P , ρ , T нормированы на критические значения, коэффициенты a , b , R равны $a = 0$, $b = 0$, $R = \frac{8}{3}$ — для идеального газа и $a = 3$, $b = \frac{1}{3}$, $R = \frac{8}{3}$ — для газа Ван-дер-Ваальса.

Следуя [16], плотность энергии запишем в виде суммы $E = E_{\text{int}} + E_{\text{ext}}$. Кинетическая часть $E_{\text{ext}} = \kappa \rho U^2/2$ (где κ — параметр обезразмеривания) и безразмерная плотность внутренней энергии для газа Ван-дер-Ваальса $E_{\text{int}} = \beta R\rho T - a\rho^2$. Здесь $\beta = n/2$, $n = 3, 5$ или 6 — число степеней свободы для одно-, двух- или многоатомного вещества, для воды $\beta = 3$. В результате уравнение (3) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial x}((\beta R\rho T - a\rho^2 + \frac{1}{2}\kappa\rho U^2 + P)U) = M^2 q(x). \quad (5)$$

В дальнейшем рассматривается система уравнений (1), (2), (4), (5).

ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ ТЕПЛОЙ КОНВЕКЦИИ ГАЗА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

В [13] для конвекции нагреваемого газа при его прохождении через завал рассматривалась система (1), (2), (5) для идеального газа, когда $P = R\rho T$. При этом ставилась краевая задача с условиями (давление на выходе при $x = L = 1$ равно атмосферному)

$$P|_{x=0} = P_0, \quad T|_{x=0} = T_0, \quad P|_{x=1} = P_1, \quad (6)$$

где T_0 , P_0 — температура и давление набегающего потока, давление в конце трубы P_1 предполагается известным, причем без ограничения общности можно положить $P_1 = P_0 - \varepsilon$. (В [13] уравнение энергии выписывалось в терминах энтропии, а не температуры, но это ни на что не влияет.) Решение данной краевой задачи в случае идеального газа [13] существует лишь при огра-

ниченном значении тепловыделения $M^2 < M_{cr}^2$, причем в пределе $M^2 \rightarrow M_{cr}^2$ поток останавливается ($U|_{x=0} \rightarrow 0$), плотность убывает скачкообразно ($\rho_x|_{x=0} \rightarrow -\infty$, $\rho = 0$, $x > 0$) и наступает перегрев в конце трубы: $T|_{x=1} \rightarrow \infty$, $\rho|_{x=1} \rightarrow 0$. Плотность падает в точке, где начинается нагрев.

Если рассмотреть эту же задачу для жидкости при сверхкритическом давлении (для сжимаемой жидкости) и использовать модель Ван-дер-Ваальса, то получится тот же эффект. Рассмотрим для наглядности ситуацию с постоянным тепловыделением $q(x) = 1$ при $M^2 < M_{cr}^2$, тогда главный член асимптотического решения системы (1), (2), (4), (5) с граничными условиями (6) выписывается в параметрическом виде. (Под асимптотическим решением здесь понимаются функции, которые при подстановке в систему дают малую невязку порядка $\varepsilon \ll 1$; в условиях [3, 4] после обезразмеривания с помощью критических параметров и с учетом геометрии трубы и динамического потока $\varepsilon \approx 10^{-6}$.)

Приведем формулы решения, выбрав в качестве параметра удельный объем $V \in [V_0, V_1]$, $V_0 = 1/\rho_0 > 0$, $V_1 > V_0$, ρ_0 — единственное при $P > P_{cr} = 1$ действительное решение уравнения $R\rho_0 T_0 = (P_0 + a\rho_0^2)(1 - b\rho_0)$. Введем также новые обозначения для констант: $B = \beta + 1$, $h = a\beta - a$, $f = 2ab\beta$, $g = b\beta$. При $M^2 > 0$ решение записывается в параметрическом виде

$$P(V) = P_0 - \frac{\varepsilon c^2}{M^2} \left(-f \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) + \frac{\kappa c^2}{3} (V^3 - V_0^3) + \frac{h}{2} \ln \left(\frac{V_0^2}{V^2} \right) + \frac{BP_0}{2} (V^2 - V_0^2) \right) + O(\varepsilon^2), \quad (7)$$

$$\rho(V) = 1/V, \quad (8)$$

$$T(V) = \frac{(P(V) + a\rho(V)^2)(1 - b\rho(V))}{R\rho(V)}, \quad (9)$$

$$U(V) = cV. \quad (10)$$

Окончательные формулы получаются в результате подстановки $V = V(x)$, где функция $V(x)$ определяется неявно из уравнения

$$F(c, V, M^2) \equiv c \left(\frac{\kappa c^2}{2} (V^2 - V_0^2) + BP_0(V - V_0) + h \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) - \frac{f}{2} \left(\frac{1}{V^2} - \frac{1}{V_0^2} \right) \right) - M^2 x + O(\varepsilon) = 0, \quad (11)$$

причем константа интегрирования c рассчитывается вместе с V_1 из системы уравнения (11) при $x = 1$ и граничного условия на давление при $x = 1$:

$$c^4 \frac{\kappa}{3} (V_1^3 - V_0^3) + c^2 \left(\frac{h}{2} \ln \left(\frac{V_0^2}{V_1^2} \right) + \frac{BP_0}{2} (V_1^2 - V_0^2) - f \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right) \right) - \frac{\delta M^2}{\varepsilon} + O(\varepsilon) = 0. \quad (12)$$

При отсутствии тепловыделения ($M = 0$) плотность, температура и скорость не меняются: $\rho(x) = \rho_0 = \text{const}$, $T(x) = T_0 = \text{const}$, $U(x) = \delta / \varepsilon = \text{const}$, а давление меняется линейно (аналогично закону Дарси) $P(x) = P_0 - \delta x$.

На рис. 1–5 проиллюстрировано решение задачи с граничными условиями (6) при следующих значениях параметров: $\varepsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$.

Для системы (1), (2), (4)–(6) алгебраические уравнения (11), (12) для определения c и V_1 можно решить численно следующим образом. Уравнение (12) является биквадратным по c и имеет единственный положительный корень $c = c(V_1, M^2) > 0$. После подстановки этого корня в (11) при $x = 1$ находим V_1 из уравнения (11), что завершает определение решения. При этом F монотонно возрастает по V_1 к горизонтальной асимптоте и убывает по M^2 , поэтому решение существует лишь при $M^2 < M_{cr}^2$. Это критическое значение легко рассчитать, устремив в (11) или (12) $V_1 \rightarrow \infty$ и $c \rightarrow 0$ (так, что $cV_1 = O(1)$):

$$M_{cr}^2 = \frac{2P_0 B \delta}{\varepsilon} + O(\varepsilon). \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что критическое значение тепловыделения в главном члене (с точностью до $O(\varepsilon)$) не зависит от параметров a, b в уравнении Ван-дер-Ваальса. При неравномерном энерговыделении $q(x) \neq \text{const}$ краевая задача легко решается численно (графики решений представлены на рис. 2, 3): уравнения интегрируются по x при заданной константе, отвечающей начальной скорости c , а c определяется методом стрельбы. Графики зависимости константы c от параметра тепловыделения для разных профилей представлены на рис. 5. Значение критического тепловыделения при кусочно-постоянном профиле нагрева (здесь и далее r — координата начала участка нагрева, $l_q = (L - r)/L$ — относительная длина участка нагрева)

$$q(x) = \begin{cases} l_q^{-1}, & r \leq x \leq L, \\ 0, & 0 \leq x < r \end{cases}$$

определяется аналитически

$$M_{cr}^2 \approx \frac{2(\beta + 1)P_0 \delta}{l_q^2 \varepsilon}. \quad (14)$$

На рис. 1–3 изображены зависимости давления P , плотности ρ , скорости U и температуры T от координаты x для разных значений тепловы-

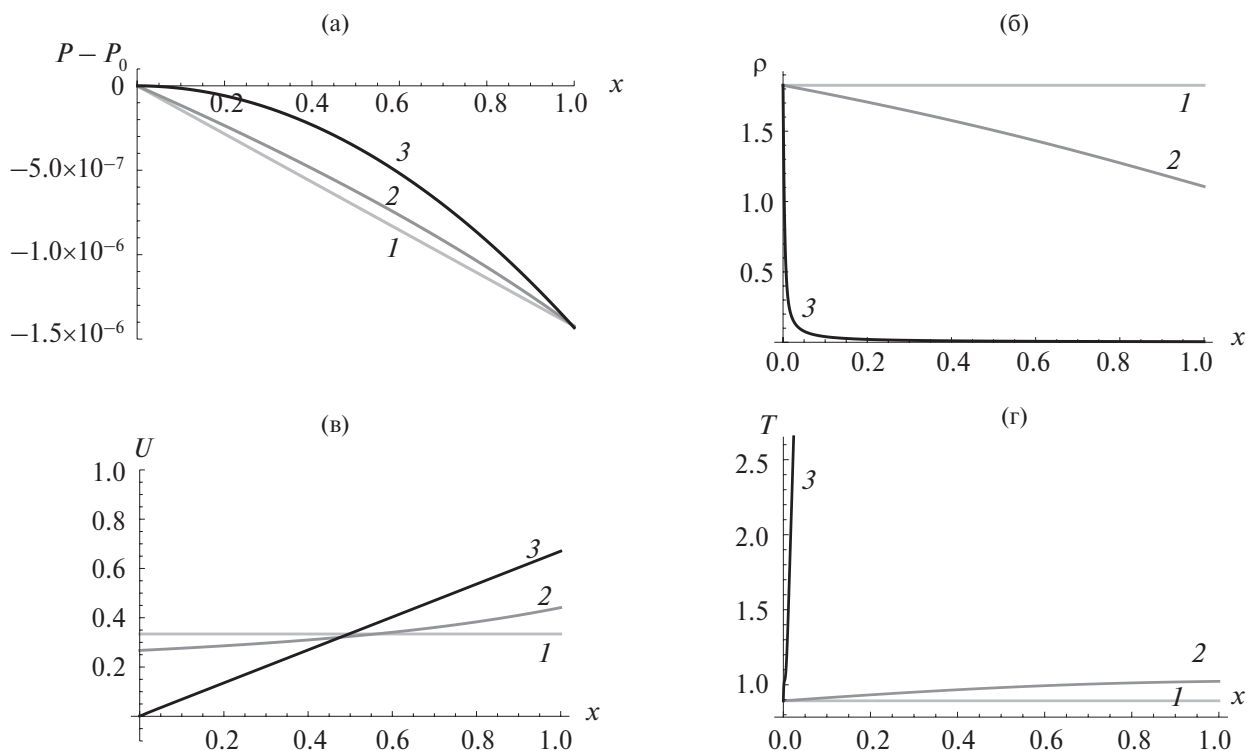


Рис. 1. Зависимости разницы давлений (а), плотности (б), скорости (в), температуры (г) от координаты для задачи с граничными условиями (б) и постоянным профилем тепловыделения $q = 1$ для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса при $\epsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$ и различных значениях величины тепловыделения: 1 – $M = 0$, 2 – 1.32, 3 – 1.72.

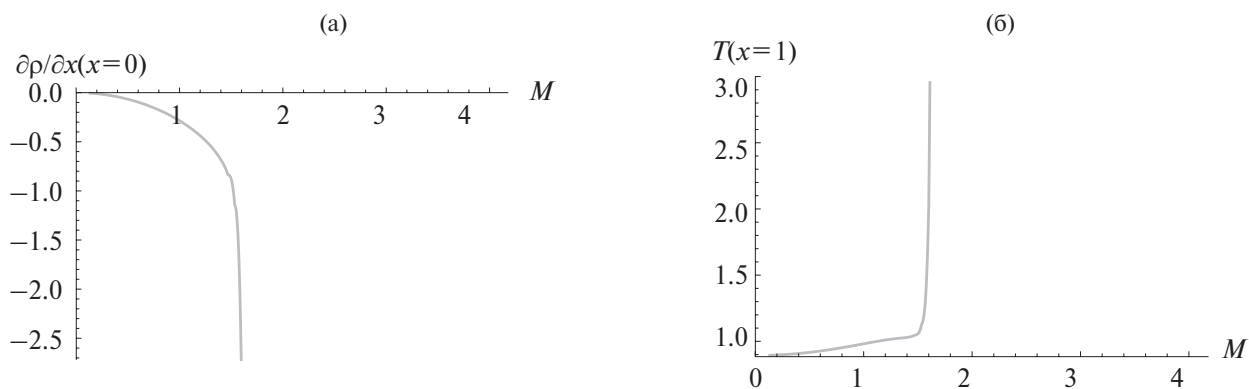


Рис. 2. Зависимости градиента плотности $\partial\rho/\partial x$ на левом конце трубы $x = 0$ (а) и температуры T на правом конце трубы $x = 1$ (б) от M для задачи с граничными условиями (б) для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса при $q = 1$ и $\epsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$.

деления M и разных профилей тепловыделения. На рисунках хорошо видны полученные закономерности: при приближении значения тепловыделения к критическому характер убывания давления переходит от линейного к параболическому, плотность в начале области нагрева стремительно убывает, а скорость стремится к нулю, температура на конце трубы бесконечно возрастает. При $M^2 \rightarrow M_{cr}^2 \approx 2P_0 B \delta / \epsilon$, $B = (1 + \beta)$ на правом конце трубы ($x = 1$) наблюдается эффект перегрева и «запирания потока» (рис. 4):

$$T|_{x=1} \rightarrow \infty, \quad \rho|_{x=1} \rightarrow 0, \quad U|_{x=1} \rightarrow 2\delta/\epsilon, \quad U|_{x=0} \rightarrow 0.$$

Таким образом, система (1), (2), (4), (5), в которой в качестве уравнения состояния для жидкости при сверхкритическом давлении (4) используется уравнение Ван-дер-Ваальса, также обладает свойством «запирания потока» при превышении критического тепловыделения, как и в случае идеального газа.

В случае, если нагрев производится не на всем участке, а начиная с $x = r = 0.25$ или $x = r = 0.5$

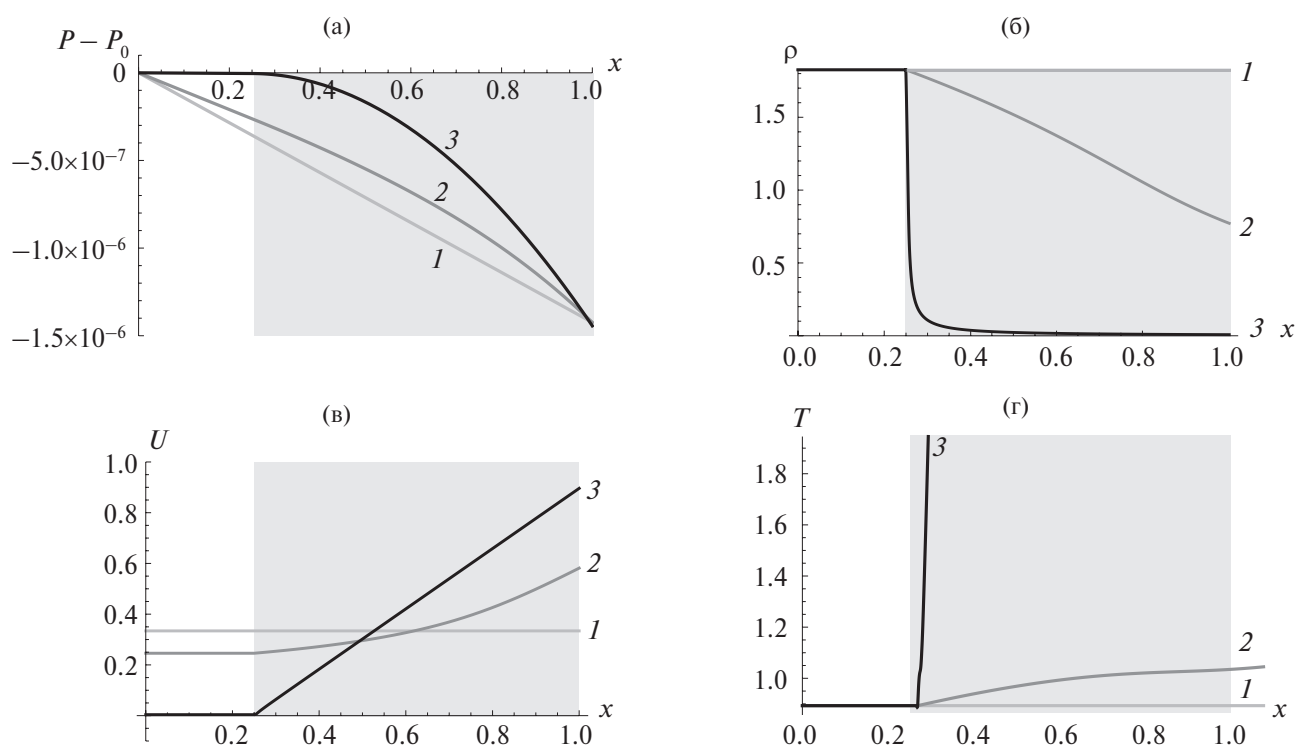


Рис. 3. Зависимости разницы давлений (а), плотности (б), скорости (в), температуры (г) от координаты для задачи с граничными условиями (6) и кусочно-постоянным профилем тепловыделения ($q = 0$ при $0 < x < 0.25$, $q = 4/3$ при $0.25 < x < 1$) для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса при $\varepsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$ и различных значениях M : 1 – 0, 2 – 1.52, 3 – 1.98; сплошной фон – область тепловыделения.

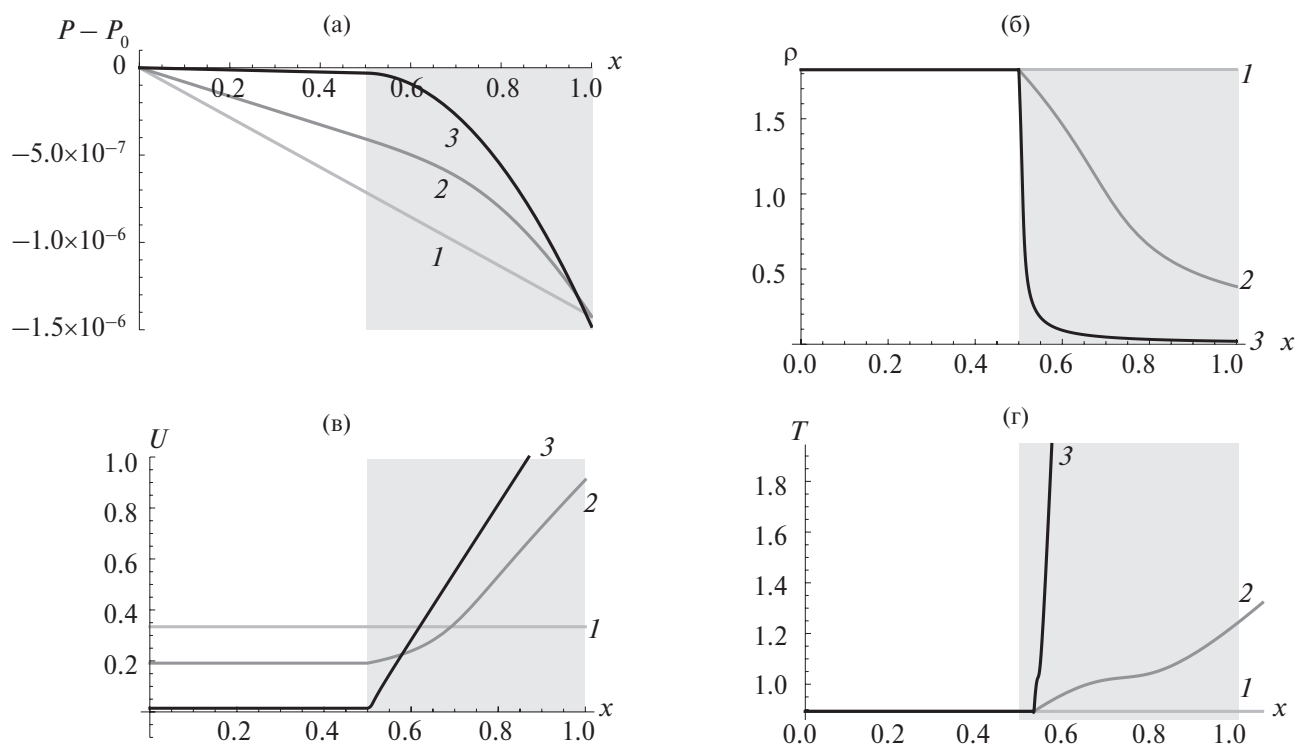


Рис. 4. Зависимости разницы давлений (а), плотности (б), скорости (в), температуры (г) от координаты для задачи с граничными условиями (6) и кусочно-постоянным профилем тепловыделения ($q = 0$ при $0 < x < 0.5$, $q = 2$ при $0.5 < x < 1$) для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса при $\varepsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$ и различных значениях M : 1 – 0, 2 – 1.87, 3 – 2.43; сплошной фон – область тепловыделения.

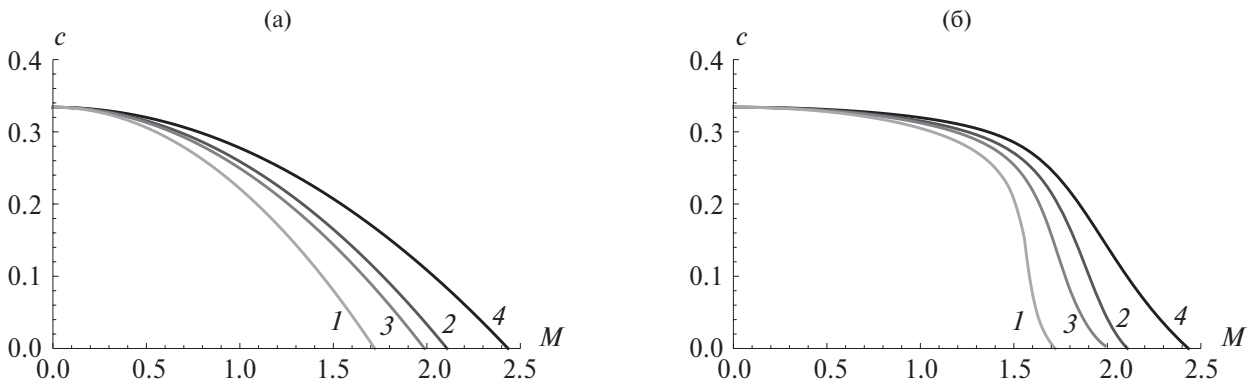


Рис. 5. Зависимости среднего расхода (константы интегрирования) $c = \rho U = \text{const}$ от M при $\varepsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$ и различных профилях тепловыделения $q(x)$ для задачи с граничными условиями (6): (а) — для случая идеального газа, (б) — для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса; 1 — $q(x) = 1$; 2 — $q(x) = 2x$; 3 — $q = 0$ при $0 < x < 0.25$, $q = 4/3$ при $0.25 < x < 1$; 4 — $q = 0$ при $0 < x < 0.5$, $q = 2$ при $0.5 < x < 1$.

(рис. 2, 3), выявленные закономерности имеют место в области нагрева.

Графики на рис. 4 иллюстрируют поведение решений при стремлении параметра тепловыделения к критическому. Абсолютная величина градиента плотности на левом конце трубы и температура на правом конце трубы неограниченно возрастают.

ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ В ЦИЛИНДРЕ

Для жидкости в трубе, являющейся частью трубопровода, вместо условий (6) естественно ставить условия в начале трубы:

$$P|_{x=0} = P_0, \quad T|_{x=0} = T_0, \quad U|_{x=0} = U_0, \quad (15)$$

Система (1), (2), (4), (5) с заданными значениями в начале трубы (15) имеет решение при любых значениях тепловыделения. При постоянном тепловыделении $q(x) = 1$ решение записывается в параметрическом виде (с удельным объемом V в качестве параметра) с помощью формул (7)–(10), где константа $c = \rho_0 U_0$ и $V = V(x)$ определяется из (11) — уравнения четвертой степени по V , имеющего единственный положительный корень.

Графики на рис. 6 иллюстрируют эффект, заключающийся в существовании некоторого критического диапазона значений тепловыделения $M \approx 4$, при котором давление и плотность на конце трубы начинают быстро уменьшаться, а температура — возрастать. Таким образом, эффект запираания тепловой конвекции в пористой среде [13] воспроизводится в задаче о нагреве потока жидкости в сглаженном виде. Здесь проблемы неразрешимости нет (решение существует при любых значениях тепловыделения), но величины меняются сильно: температура возрастает, а плотность убывает (рис. 7).

Графики на рис. 7 приведены для сравнения поведения решений в случае трубы, являющейся частью трубопровода, и для открытой в резервуар трубы (рис. 4).

На рис. 8 приведена зависимость решения от начальной температуры и скорости для задачи с условием (15). При уменьшении начальной температуры (а также при увеличении начальной скорости) участок постоянной температуры, который, по всей видимости, связан с кризисом тепловыделения, сдвигается дальше по трубе, т.е. кризис наступает при большей мощности. При докритическом нагреве температура растет как монотонная функция без точек перегиба.

Если учитывать силу тяжести (обозначим проекцию ускорения свободного падения на ось трубы через g_x), то уравнение (2) нужно заменить на

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\varepsilon U + \lambda \rho g_x.$$

Система (1), (2), (4), (5) при этом также интегрируется в параметрическом виде при постоянной плотности тепловыделения, хотя формулы становятся более громоздкими. Качественное поведение решения при этом не меняется, так как поправки, отвечающие силе тяжести, малы по сравнению с уже приведенными членами. В частности, величина критического теплового потока для задачи с краевыми условиями (6) не меняется.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ЗНАЧЕНИЙ КРИТИЧЕСКОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Рассмотрим результаты экспериментального исследования температурных режимов стенки трубы при теплосъеме водой сверхкритическо-

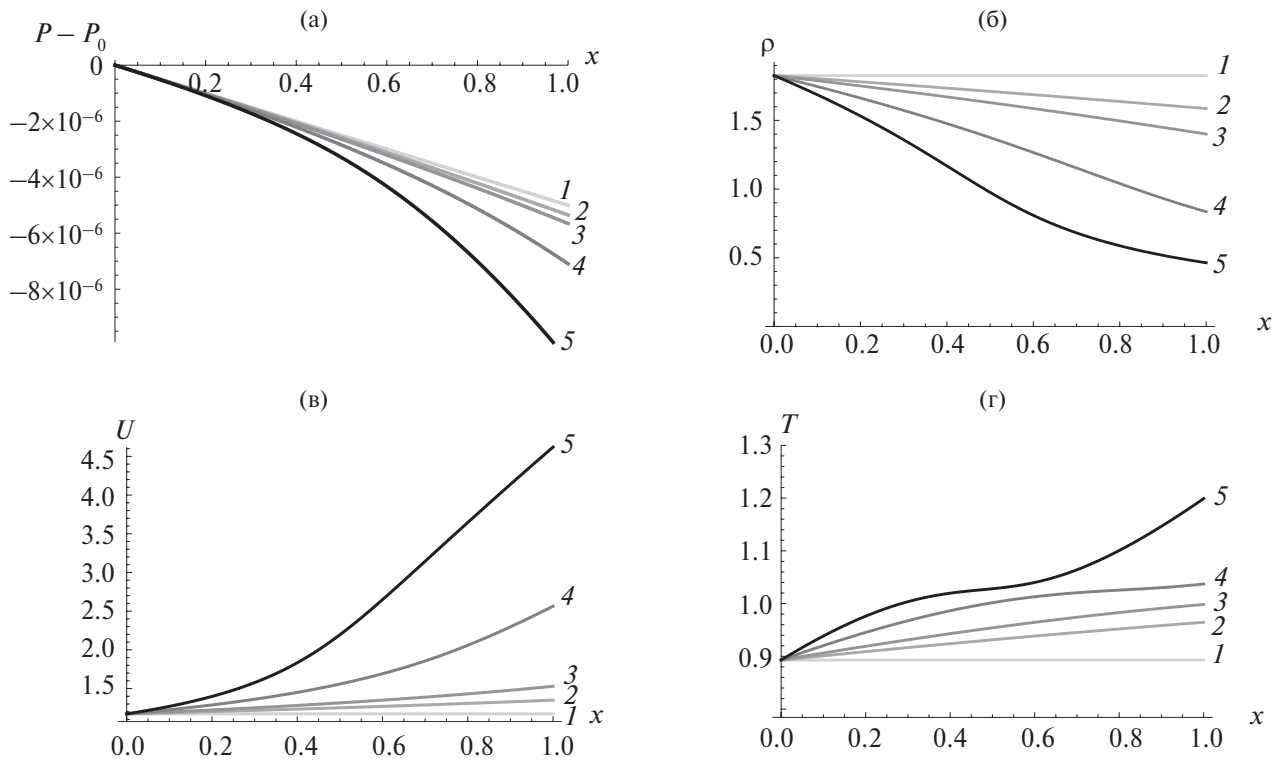


Рис. 6. Зависимости разницы давлений (а), плотности (б), скорости (в), температуры (г) от координаты для задачи с условиями в начале трубы (15) при $\varepsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$, $U_0 = 1.17$ и постоянном профиле тепловыделения $q = 1$ для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса при различных значениях M : 1 – 0, 2 – 1.72, 3 – 2.22, 4 – 3.22, 5 – 4.22.

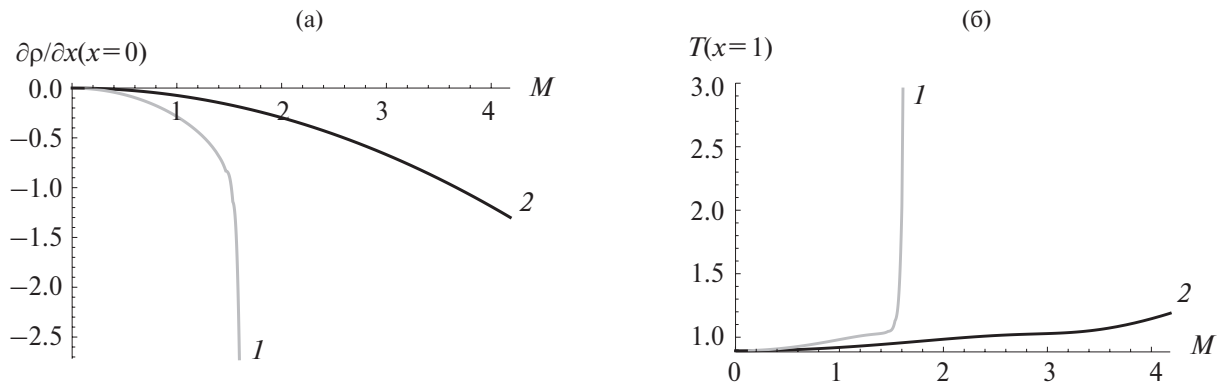


Рис. 7. Зависимости градиента начальной плотности $\partial\rho/\partial x$ при $x = 0$ (а) и конечной температуры T при $x = 1$ (б) от M для задачи с различными условиями для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса при $\varepsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\delta = 1.42 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $T_0 = 0.88$, $q = 1$ и следующих условиях: 1 – краевые (6), 2 – в начале трубы (15).

го давления (рис. 2 в [3], а также рис. 1, 3 в [4]). Здесь давление в начале потока $P_0 = 245$ бар, что больше критического $P_{\text{crit}} = 221$ бар (свойства воды можно найти в справочниках, например в [17]), диаметр трубы $d = 0.01$ м, длина трубы $L = 1$ м, массовая скорость принимает значение $\bar{\rho}w = 380$ кг/(м² с) [3], а температура жидкости T равна 100 и 375 °С. При сравнении предполагается, что тепловыделение про-

исходит на участке 0.5 м и кризис тепловыделения наступает при плотности теплового потока $q_{\text{exp}} = 0.35 \pm 0.05$ МВт/м² ([3], рис. 2а, $T = 100$ °С и рис. 2б, $T = 300$ °С).

Для обезразмеривания используются следующие характерные масштабы: L – длина трубы; $P_{\text{crit}} = 221$ бар, $\rho_{\text{crit}} = 324$ кг/м³ – критические давление и плотность жидкости (воды) соответственно; $U_{\text{typ}} = \bar{\rho}w / \rho_{\text{crit}}$ – характерная ско-

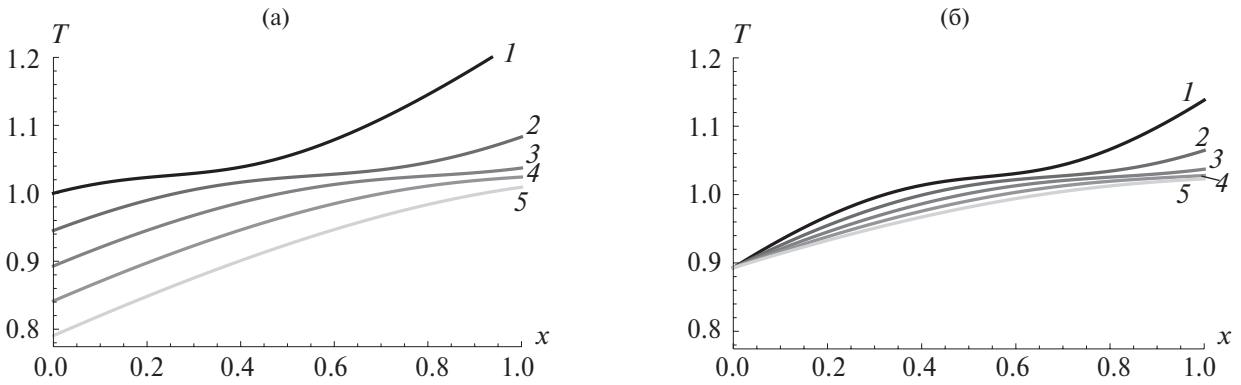


Рис. 8. Зависимости температуры T от координаты для задачи с условиями в начале трубы (15) и $q = 1$ для модели с уравнением Ван-дер-Ваальса при $M = 3.22$, $\varepsilon = 4.26 \times 10^{-6}$, $\kappa = 2 \times 10^{-5}$, $P_0 = 1.11$, $U_0 = 1.17$ и различных значениях начальной температуры (а): 1 – $T_0 = 0.98$, 2 – 0.93, 3 – 0.88, 4 – 0.83, 5 – 0.78; и различных значениях начальной скорости при $T_0 = 0.88$ (б): 1 – $U_0 = 0.97$, 2 – 0.97, 3 – 1.17, 4 – 1.37, 5 – 1.57.

рость, где $\overline{\rho w} = 380 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$. Безразмерные величины выражаются как

$$\tilde{x} = \frac{x}{L}, \quad \tilde{y} = \frac{y}{L}, \quad \tilde{z} = \frac{z}{L}, \quad \tilde{U} = \frac{U}{U_{\text{typ}}}, \quad \tilde{P} = \frac{P}{P_{\text{crit}}}.$$

Для безразмерных (и осредненных по сечению трубы) величин \tilde{U} , \tilde{P} уравнение (2) имеет вид

$$\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{x}} = -\varepsilon \tilde{U}, \quad \varepsilon = \frac{32\eta U_{\text{typ}} L}{d^2 P_{\text{crit}}},$$

где η – динамическая вязкость (подробнее см. Приложение).

Подстановка численных значений для горячей воды при сверхкритическом давлении ($T = 100^\circ\text{C}$, $p = 245 \text{ бар}$, $\eta = 0.27 \times 10^{-3} \text{ Па с}$) дает значение параметра $\varepsilon \approx 4.26 \times 10^{-6}$, т.е. этот параметр достаточно мал, что позволяет строить разложения по методу регулярной теории возмущений.

Расчетная плотность теплового потока, при которой происходит кризис тепловыделения в задаче с условием (6), вычисляется по формуле $q_{\text{theor}} = M_{\text{typ}}^2 M_{\text{cr}}^2 d / 4$, где $M_{\text{typ}}^2 = P_{\text{crit}} \overline{\rho w} / (\rho_{\text{crit}} L)$, а критическая безразмерная величина M_{cr}^2 определяется по формуле (14). Тогда

$$q_{\text{theor}} = \frac{d}{4L} \frac{2(\beta+1)}{l_q^2} \frac{P_0 \overline{\rho w}}{\rho_{\text{crit}}} \frac{\delta}{\varepsilon}.$$

Потери давления δ вдоль трубы заданы такие же, как были бы в невозмущенном потоке без тепловыделения:

$$\Delta P = 32\eta LU / d^2, \quad \delta = \frac{\Delta P}{P_{\text{crit}}} = \varepsilon \frac{U}{U_{\text{typ}}},$$

так что окончательно для размерной формулы критической плотности тепловыделения получаем (для давления P_0 и скорости U_0 на входе, ди-

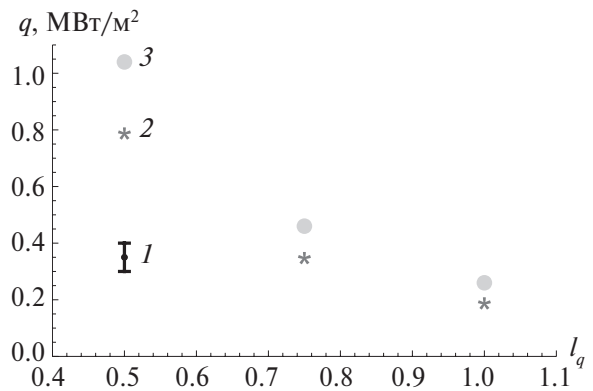


Рис. 9. Зависимость критической плотности тепловыделения от длины участка нагрева: 1 – в эксперименте (рис. 2 в [3]), 2 – рассчитанное по формуле (16) при $T = 100^\circ\text{C}$, 3 – рассчитанное по (16) при $T = 300^\circ\text{C}$.

аметра сечения d и длины трубы L , а также относительной длины участка тепловыделения l_q :

$$q_{\text{theor}} = \frac{(\beta+1)d}{2l_q^2 L} U_0 P_0, \quad (16)$$

Значения критической плотности тепловыделения, предсказанные моделью, приведены в таблице, сравнение с экспериментальными значениями представлено на рис. 9: расчетные критические значения параметра тепловыделения по порядку близки к экспериментальным.

Здесь рассчитаны критические значения тепловыделения для краевой задачи. Для задачи Коши критерий кризиса тепловыделения не такой однозначный, но, по всей видимости, критическое значение M_{cr}^2 можно соотнести с обращением в ноль второй производной температуры в конце участка тепловыделения: $\partial^2 T / \partial x^2|_{x=1} = 0$.

Критическая плотность тепловыделения $q_{\text{теор}}$ (в МВт/м²), рассчитанная по (16)

$T, ^\circ\text{C}$	$l_q = 0.5 \text{ м}$	$l_q = 0.75 \text{ м}$	$l_q = 1.0 \text{ м}$
100	0.8	0.36	0.2
300	1.04	0.46	0.26

Вырождение второй производной температуры соответствует середине участка, на котором температура $T(x)$ почти постоянна (см. рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для ламинарного течения жидкости в цилиндре получен сглаженный эффект типа запирания потока при сильном энерговыделении. Исследованы величина критического тепловыделения и его зависимость от параметров потока. Сравнение полученных теоретических значений с экспериментальными показывает хорошее согласие.

Авторы благодарны С.Ю. Доброхотову за ценные дискуссии.

Исследование осуществлено частично по теме госзадания (номер госрегистрации 124012500442-3), частично в рамках программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ и частично в рамках выполнения госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

ПРИЛОЖЕНИЕ

ВЫВОД АНАЛОГА ЗАКОНА ДАРСИ ДЛЯ ЛАМИНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ В ТРУБЕ

Рассмотрим уравнение Навье–Стокса, описывающее поведение жидкости в цилиндре длины L с круглым сечением диаметра d , где x — координата вдоль оси, а плоскость Oyz параллельна сечению трубы [14]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v} + \langle \mathbf{v}, \nabla \rangle \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \left(\text{grad } p - \eta \Delta \mathbf{v} - \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \text{grad div } \mathbf{v} \right) = 0. \quad (17)$$

Здесь неизвестные величины давление p , вектор скорости $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ и плотность ρ являются функциями координат (x, y, z) ; динамическая и кинематическая вязкости η и ζ заданы и постоянны; на границе ставится условие прилипания $\mathbf{v}|_{y^2+z^2=d^2/4} = 0$.

Рассмотрим стационарный поток ($\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = 0$) в режиме ламинарного течения, так что формируется течение Пуазейля [14]. Учтено также, что длина цилиндра много больше диаметра ($x \in [0, L]$, $\epsilon = d/L \ll 1$). В этом случае попе-

речные компоненты скорости вместе с их производными малы, так что вектор скоростей приближенно (с точностью до малых поправок порядка $O(\epsilon)$ в уравнении) можно считать равным $\mathbf{v} = (u, 0, 0)$. Более того, в силу условий прилипания на стенках ($u|_{y^2+z^2=d^2/4} = 0$) продольная производная скорости много меньше поперечных: $\partial u / \partial x \ll \partial u / \partial y = \partial u / \partial z$. В результате (17) принимает вид

$$\frac{\partial p}{\partial x} - \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = O(\epsilon), \quad (18)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = O(\epsilon), \quad \frac{\partial p}{\partial z} = O(\epsilon).$$

Из (18) получаем, что p в основном не зависит от y, z , так что уравнение движения можно проинтегрировать по сечению:

$$p = p_0(x) + O(\epsilon), \quad u = u_0(x, y, z) + O(\epsilon),$$

$$u_0(x, y, z) = \frac{k(x)}{4\eta} \left(\frac{d^2}{4} - y^2 - z^2 \right), \quad \frac{\partial p_0}{\partial x} = -k(x).$$

Перейдем к величинам, осредненным по сечению трубы $S = \{y^2 + z^2 \leq d^2/4\}$, и получим с точностью до $O(\epsilon)$

$$U(x) = \frac{4}{\pi d^2} \iint_S u_0(x, y, z) dS =$$

$$= 2\pi \frac{4}{\pi d^2} \frac{k(x)}{4\eta} \int_0^{d/2} \left(\frac{d^2}{4} - r^2 \right) r dr = \frac{k(x)d^2}{32\eta},$$

$$P(x) = \frac{4}{\pi d^2} \iint_S p_0(x) dS = p_0(x).$$

Окончательно для осредненных величин получаем

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{32\eta}{d^2} U + O(\epsilon). \quad (19)$$

Наконец, заметим, что параметр ϵ , используемый при выводе уравнения (19), отличается от ϵ , по которому построено асимптотическое решение системы (1), (2), (4), (5). Поправки $O(\epsilon)$ можно также учесть по регулярной теории возмущения.

РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ (1), (2), (4), (5)

Интегрируя второе уравнение (1) в системе, получаем (10), где константа интегрирования c определяется из граничных условий: для условий в начале трубы (15) $c = U_0/V_0$, а при постановке краевых условий (6) для ее определения нужно сначала проинтегрировать все уравнения системы.

Теперь подставим $U = cV$ в уравнение (2), что дает

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\varepsilon cV, \quad (20)$$

и перепишем уравнение (5) следующим образом (с учетом переобозначений $B = \beta + 1$, $h = a\beta - a$, $f = 2a\beta$, $g = b\beta$):

$$c \frac{\partial V}{\partial x} \left(BP - \frac{h}{V^2} + \frac{f}{V^3} + \kappa c^2 V \right) - \varepsilon c^2 V (BV - g) = M^2. \quad (21)$$

Рассмотрим случай $M^2 > 0$. Тогда решение системы выписывается в параметрическом виде, например, с параметром V . Для этого из (20) и (21) получим

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\varepsilon c^2 \frac{BPV + \kappa c^2 V^2 - \frac{h}{V} + \frac{f}{V^2}}{M^2 + \varepsilon c^2 V (BV - g)}. \quad (22)$$

После интегрирования этого уравнения из (21) получаем $V(x)$, что завершит решение системы.

Теперь выпишем асимптотические формулы решения. Будем искать асимптотики методом регулярной теории возмущений – в виде рядов по малому параметру $0 < \varepsilon \ll 1$:

$$\begin{aligned} P(x, \varepsilon) &= P_0 - \varepsilon \Pi(x) + \varepsilon^2 \Pi_1(x) + \dots, \\ V(x, \varepsilon) &= V(x) + \varepsilon v_1(x) + \dots, \\ U(x, \varepsilon) &= U(x) + \varepsilon u_1(x) + \dots, \\ T(x, \varepsilon) &= T(x) + \varepsilon t_1(x) + \dots \end{aligned}$$

(поскольку давление вдоль потока падает, то перед слагаемым $\Pi(x) > 0$ ставится знак «минус»). Подставляя эти ряды в уравнения (20), (21) и приравнявая нулю слагаемые при одинаковых степенях ε , получаем цепочку уравнений для последовательного определения функций $\Pi(x)$, $V(x)$, ..., $\pi_1(x)$, Как будет видно из дальнейшего, скорость ограничена $U(x, \varepsilon) = O(1)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ даже при критических значениях энерговыделения, поэтому $P = P_0 + O(\varepsilon)$, $P_x = O(\varepsilon)$.

Старшие члены (по параметру ε) в системе (21), (22) имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial V} &= \frac{c^2}{M^2} \left(BP_0 V + \kappa c^2 V^2 - \frac{h}{V} + \frac{f}{V^2} \right), \\ c \frac{\partial V}{\partial x} \left(BP_0 - \frac{h}{V^2} + \frac{f}{V^3} + \kappa c^2 V \right) &= M^2, \end{aligned}$$

что с учетом начальных условий

$$P|_{x=0} = P_0, \quad \Pi|_{x=0} = 0, \quad V|_{x=0} = V_0 = RT_0 / P_0$$

интегрируется следующим образом (верхний и нижний индексы за квадратными скобками означают подстановку для V):

$$\begin{aligned} \Pi(V) &= \frac{c^2}{M^2} \left[\frac{BP_0}{2} V^2 + \kappa \frac{c^2}{3} V^3 - h \ln V - \frac{f}{V} \right]_{V_0}^V, \\ c \left[BP_0 V + \frac{h}{V} - \frac{f}{2V^2} + \kappa c^2 \frac{V^2}{2} \right]_{V_0}^{V(x)} &= M^2 x. \end{aligned}$$

После этого можно определить константу интегрирования c из условия

$$P|_{x=1} = P_1 = e^{-\delta} = P_0 - \delta + O(\varepsilon^2),$$

$$\Pi|_{x=1} = \delta / \varepsilon = O(1),$$

т.е. из системы для c и V_1 :

$$\begin{aligned} M^2 \Pi(V_1) &= \\ &= c^2 \left[\frac{BP_0}{2} V^2 + \kappa \frac{c^2}{3} V^3 - h \ln V - \frac{f}{V} \right]_{V_0}^{V_1} = \frac{M^2 \delta}{\varepsilon}, \\ c \left[BP_0 V + \frac{h}{V} - \frac{f}{2V^2} + \kappa c^2 \frac{V^2}{2} \right]_{V_0}^{V_1} &= M^2. \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силин В.А., Семченков Ю.М., Алексеев П.Н., Митькин В.В., Зорин В.М., Хлопов Р.А. Проблемы перехода на сверхкритические параметры теплоносителя в ядерной энергетике // Атомная энергия. 2014. Т. 117. № 5. С. 254.
2. Авраменко А.А., Ковецкая М.М., Кравчук А.В., Ковецкая Ю.Ю. Перспективные исследования инновационных технологий ядерных энергетических установок // Пром. теплотехника. 2016. Т. 38. № 4. С. 47.
3. Алексеев Г.В., Силин В.А., Смирнов А.М., Субботин В.И. Исследование температурных режимов стенки трубы при теплосъеме водой сверхкритического давления // ТВТ. 1976. Т. 14. № 4. С. 769.
4. Силин В.А., Семченков Ю.М., Алексеев П.Н., Митькин В.В. Исследование теплообмена и гидравлического сопротивления при течении воды сверхкритических параметров применительно к реакторным установкам // Атомная энергия. 2010. Т. 108. № 6. С. 340.
5. Рютин С.Б., Ямпольский А.Д., Скрипов П.В. Теплоперенос в сверхкритической воде при импульсном изобарном нагреве // ТВТ. 2014. Т. 52. № 3. С. 481.
6. Rutin S.B., Igolnikov A.A., Skripov P.V. High-Power Heat Release in Supercritical Water: Insight into the Heat Transfer Deterioration Problem // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. № 1. P. 67.
7. Рютин С.Б., Скрипов П.В. Теплоперенос в сверхкритических флюидах: согласование результатов импульсных и стационарных опытов // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 203.

8. *Skrpov P., Rutin S., Lin Chen.* Short-term Supercritical Heat Transfer: In Memory of Anneke Levelt Sengers // *J. Supercrit. Fluids.* 2025. V. 218. 106516.
9. *Авраменко А.А., Ковецкая М.М., Кондратьева Е.А., Тыринов А.И.* Исследование режимов ухудшенного теплообмена при течении воды сверхкритических параметров в вертикальной трубе // *Пром. теплотехника.* 2015. Т. 37. № 1. С. 25.
10. *Авраменко А.А., Ковецкая М.М., Кондратьева Е.А., Тыринов А.И.* Теплообмен при течении воды сверхкритического давления в трубе в режимах с изменением тепловой нагрузки // *Пром. теплотехника.* 2016. Т. 38. № 1. С. 15.
11. *Грабежная В.А., Кириллов П.Л.* Граница ухудшения теплообмена при течении сред сверхкритического давления // *Атомная энергия.* 2006. Т. 101. № 4. С. 262.
12. *Абдулагатов И.М., Скрипов П.В.* Термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов. Ч. 2. Транспортные свойства // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2020. Т. 15. № 4. С. 3.
13. *Маслов В.П., Мясников В.П., Данилов В.Г.* Математическое моделирование аварийного блока Чернобыльской АЭС. М.: Наука, 1988. 144 с.
14. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. Т. 2. М.: Наука, 1984. 235 с.
15. *Баженова Т.В., Знаменская И.А., Луцкий А.Е., Мурсенкова И.В.* Исследование поверхностного энерговклада в газ при инициировании наносекундного распределенного скользящего разряда // *ТВТ.* 2007. Т. 45. № 4. С. 580.
16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика: Учеб. пособ. для вузов. Т. 10. Ч. I. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
17. *Wagner W., Pruß A.* The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. V. 31. P. 387.

ТРЕХМЕРНОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ПАРОВ КРЕМНИЯ В ХОДЕ НАСЫЩЕНИЯ ПОРИСТОЙ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

© 2024 г. В. А. Демин^{1, 3, *}, Т. В. Демина^{1, 2}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия

² Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь, Россия

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия

*E-mail: demin@psu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2024 г.

После доработки 18.07.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Получено новое уравнение переноса паров кремния в постороннем газе, описывающее процесс высокотемпературного силицирования пористого углеродного волокна. Модифицированное нелинейное уравнение диффузии выводится из полной системы уравнений гидродинамики. Дополнительный конвективный перенос кремния в нем описывается квадратичным по градиенту концентрации слагаемым. Его вклад характеризуется новым параметром, который имеет такую же размерность, как коэффициент диффузии, и зависит от характеристик несущего газа. Демонстрация работоспособности полученного уравнения в частных производных осуществляется на примере трехмерного численного моделирования переноса паров кремния в реторте применительно к условиям, наиболее приближенным к некоторому технологическому процессу. Показано, что после начала испарения с зеркала расплава кремний довольно быстро заполняет практически все пространство реторты за исключением тонкого пограничного слоя вблизи изделия: предполагается, что на нем происходит полное поглощение кремния. Теоретический вывод хорошо согласуется с экспериментом, так как предлагается градиент концентрации на поверхности углеродного изделия достаточный для его силицирования за время, наблюдаемое в эксперименте. Разработанный подход противопоставляется модели чисто диффузионного транспорта, который, как оказалось, не объясняет столь интенсивный массоперенос кремния в реторте.

DOI: 10.31857/S0040364424060102

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые физические эффекты, наблюдаемые в разреженных газах, до сих пор вызывают дискуссию по причине того, что объективно отсутствует возможность проведения полноценных детальных экспериментов по проверке теоретических моделей рассматриваемых процессов. Как правило, измеряемые в подобных экспериментах величины представляют собой довольно скудные выходные данные, из которых весьма затруднительно сложить полную картину явления. Одно из таких весьма парадоксальных явлений сопровождает высокотемпературный процесс парофазного силицирования пористых углеродных матриц [1], когда в рабочем пространстве реторты вопреки теоретическим предсказаниям наблюдается аномально сильный перенос газообразного кремния от зеркала

расплава к изделию. Процесс осуществляется при достаточно высоких температурах (порядка 2000 К), а также в условиях среднего вакуума, поэтому никакие промежуточные измерения в ходе реализации этой технологии не производятся. Оценка, насколько положительным является парофазное воздействие кремния на изделие, производится на основании анализа привеса конечного продукта и по его физико-химическим свойствам, в результате чего подтверждается эффективность данной процедуры. Тем не менее в настоящее время достигнуты значительные успехи в формировании карбидокремниевых покрытий на различных подложках за счет высокотемпературного взаимодействия паров кремния и углерода, полученного пиролизом метана [2].

Проблемой до сих пор является то, что процесс парофазного силицирования становится в

значительной степени менее управляемым для крупногабаритных изделий, когда отдельные части образца по каким-то причинам не насыщаются кремнием. Для более успешного управления этой технологией в работах [3–5] были осуществлены попытки численного моделирования происходящих в реторте процессов. Однако уже на самом первом этапе описания подвода газообразного кремния к изделию возникла непреодолимая коллизия. Результаты расчетов, выполненных на основании так называемой диффузионной модели переноса паров кремния, показали фактическую невозможность силицирования изделия за разумное время по причине предсказания чрезвычайно слабого подвода газообразного кремния к поверхности образца. В действительности же этот процесс на практике реализуется и давно применяется в технологии производства композиционных материалов, изготавливаемых на основе углеродного волокна [1].

Таким образом, возникает задача теоретического объяснения наблюдаемого эффекта аномально интенсивного переноса паров кремния через несущий газ в условиях среднего вакуума. Иными словами, требуется разработать и апробировать физико-математическую модель, которая бы количественно описывала массоперенос кремния от расплава к поверхности образца. Главное условие, выдвигаемое к этой модели — простота в реализации, чтобы была возможность применять ее при расчете сложных трехмерных геометрий. В качестве примера реализации подобной цели можно привести работу [6], в которой была сделана попытка редуцирования полной системы уравнений химической кинетики с участием большого числа компонентов в реакциях, сопровождающих горение. В данной работе предлагается принципиально новая идея упрощения полной системы уравнений гидродинамики применительно к процессам массопереноса в разреженных газах, которая не встречалась авторам в литературе.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим сначала задачу в простейшей формулировке, что должно наиболее выпукло продемонстрировать все недостатки диффузионной модели. Пусть имеется расплав кремния, с поверхности которого происходит интенсивное испарение (рис. 1а). Источник пара находится в герметичной реторте в условиях среднего вакуума. Несущей средой в таких экспериментах, как правило, является инертный газ (в данном случае аргон). Для простоты исключим все лишнее пространство из расчетной области. Образец имеет характерный размер $H = 0.4$ м, расстояние от зеркала расплава до изделия состав-

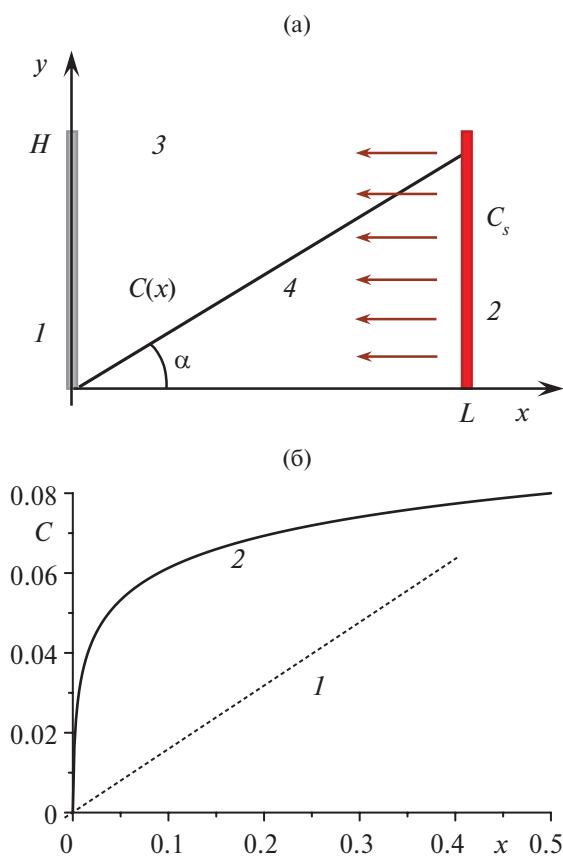


Рис. 1. Геометрия задачи (а): 1 — поверхность образца, 2 — зеркало расплава, 3 — рабочее пространство реторты, 4 — линейное распределение концентрации паров кремния; (б) — сравнение распределений концентрации паров кремния для разных моделей: 1 — решение классического уравнения диффузии, 2 — распределение концентрации кремния согласно модифицированному уравнению диффузии.

ляет $L = 0.6$ м. Сила тяжести в рассматриваемых процессах практически не оказывает влияния на перенос компонентов, поэтому допустима одномерная постановка задачи при условии, что поверхности образца и зеркала расплава параллельны друг другу. Как будет видно далее, именно из одномерной постановки становится ясно, что в условиях среднего вакуума диффузионная модель не работает при описании переноса газообразного кремния от поверхности расплава к изделию.

Сначала оценим коэффициент диффузии для паров кремния в постороннем газе в условиях среднего вакуума. Для этого достаточно воспользоваться известной формулой молекулярно-кинетической теории [7], в рамках которой основные кинетические коэффициенты в разреженных газах предсказываются с допустимой точностью:

$$D = \frac{3}{8} \frac{kT}{\sigma_{12} p} \sqrt{\frac{\pi kT}{2\mu_{12}}} = \frac{3}{8} \frac{(kT)^{3/2}}{d_{Si}^2 p \sqrt{\pi m_0}}.$$

Здесь σ_{12} — эффективное сечение рассеяния для двух частиц; μ_{12} — приведенная масса; k — постоянная Больцмана; $m_0 = 4.7 \times 10^{-26}$ — масса одного атома кремния, кг; $d_{Si} = 2.3 \times 10^{-10}$ м — диаметр атома кремния [8]. Для двух примерно одинаковых по массе и размерам частиц имеем $\sigma_{12} = \pi d^2$, $\mu_{12} = m_0/2$. Парциальное давление аргона для условий среднего вакуума принято равным $p = 100$ Па. В результате при температуре $T = 1800$ К получаем $D = 0.7$ м²/с. Столь аномально большое значение коэффициента диффузии связано с двумя очевидными факторами: сильной разреженностью среды в условиях среднего вакуума и высокой температурой.

Принимая во внимание полученное значение D , можно подумать, что в данных условиях диффузия играет определяющую роль в процессе переноса кремния, поэтому всеми остальными факторами можно пренебречь. Как уже отмечалось, в [3–5] была сделана попытка построить полную численную модель силицирования изделия, включая перенос газообразного кремния в реторте от зеркала расплава к поверхности образца и последующее заполнение пор углеродного материала, т.е. решалась полная сопряженная задача массопереноса, результатом чего должно быть количественное предсказание привеса кремния в пористой матрице. Ввиду очевидной сложности сопряженной задачи для описания переноса кремния в реторте использовалось простейшее уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где C — массовая концентрация газообразного кремния. Результат расчетов [3–5] оказался неожиданным, так как фактически была продемонстрирована невозможность силицирования образцов за разумное время. Численное моделирование показало, что за счет диффузии на поверхности образца всегда формируется крайне слабый градиент концентрации, величина которого явно недостаточна, чтобы обеспечить требуемый поток кремния внутрь пористого материала. Очевидность этого результата вытекает из анализа предельного случая в виде стационарного одномерного решения уравнения (1). В этом пределе при $\partial/\partial t = 0$ и условии однородности по y и z имеем применительно к рис. 1 простейшую краевую задачу:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0; \quad C(0) = 0, \quad C(L) = C_s.$$

Однородные граничные условия типа Дирихле означают, что на зеркале расплава задается концентрация насыщенных паров кремния C_s , а на левой границе из-за полного поглощения газообразного кремния пористой средой поддерживается равенство нулю концентрации. Очевидно, что решением такой краевой задачи может быть только линейная зависимость. В используемых обозначениях решение имеет вид

$$C(x) = \frac{C_s}{L} x.$$

Многочисленные эксперименты разных авторов [9,10] показывают, что при данных температурах давление насыщенного пара кремния очень мало и составляет порядка $p_s = 10$ Па. Плотность потока кремния в образец определяется законом Фика

$$j_k = -\rho D \nabla C = -D \nabla \rho_k, \quad (2)$$

где ρ_k — плотность газообразного кремния. Из уравнения Менделеева–Клапейрона следует, что плотность пара на зеркале расплава, отвечающая насыщенному состоянию, очень мала: $\rho_k = \frac{p_k \mu_k}{RT} = 1.87 \times 10^{-5}$ кг/м³. Здесь R — универсальная газовая постоянная, μ_k — молярная масса кремния. Оценка плотности выполнена при $T = 1800$ К.

Так как линейное распределение подразумевает постоянный градиент концентрации, то из формулы (2) для расстояния $L = 0.6$ м получаем $j_k = 2.18 \times 10^{-5}$ кг/(м² с). За 1 ч такая плотность потока обеспечивает привес образца максимум на 79 г кремния на квадратный метр площади. Принимая во внимание реальное значение пористости углеродного волокна, этой плотности потока недостаточно, чтобы произвести надлежащее заполнение пор композиционного материала. Однако в действительности процесс хоть и является нестабильным, но все же осуществляется при определенных условиях. Этот факт означает, что диффузия является не единственным механизмом транспорта паров кремния. Если не использовать законы статистической физики, а попытаться исходить из подхода сплошной среды, то более общим уравнением транспорта в многокомпонентных средах является уравнение [11], учитывающее конвективный перенос:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) C = D \Delta C.$$

Здесь \mathbf{V} — среднемассовая скорость элемента смеси. Однако сразу возникает вопрос о математическом замыкании этого уравнения, так как поле скорости само подлежит определению. Эту роль в гидрогазодинамике выполняет уравнение Навье–Стокса. Оно представляет собой три диф-

ференциальных уравнения в частных производных для трех компонент скорости. Однако в это уравнение входят переменные плотность и давление. Нет никаких оснований предполагать, что двухкомпонентная газовая среда, в которой на зеркале расплава идет интенсивное испарение, а на поверхности образца — полное поглощение пара, имеет постоянную плотность. Поэтому для плотности необходимо использовать полноценный закон сохранения массы в дифференциальной форме. В результате полная система уравнений становится очень громоздкой и ресурсоемкой в плане приложения к трехмерным расчетам со сложным распределением источников и стоков. Тем не менее, не теряя из виду поставленную цель, требующую учесть конвективный механизм переноса, попытаемся максимально упростить сформулированную выше задачу.

Физически понятно, что осредненное движение газа связано с избытком паров кремния на зеркале расплава. Именно интенсивное испарение с поверхности расплава создает градиент давления, являющийся источником массопереноса в системе. Второй аспект, который сильно ограничивает и упрощает класс искомых решений, заключается в том, что для рассматриваемого процесса транспорта кремния характерно быстрое установление и стационарное просачивание пара через посторонний газ без потери устойчивости движения, которое не сопровождается какими-то волновыми эффектами. Иными словами, оценим слагаемые в обобщенном уравнении Навье—Стокса, рассматривая фильтрацию пара через несущий газ как течение флюида через пористую среду. Аргон, как инертный несущий газ, никак не взаимодействует ни с излучением, ни с расплавом, поэтому будем его считать в среднем неподвижным в реторте. В дальнейшем будем полагать движущимся только пар. Далее в ходе рассуждений, следуя [11], будем различать поровую скорость \mathbf{v} и скорость фильтрации \mathbf{v} . Скорость фильтрации определяется по общему расходу флюида и связана с поровой скоростью соотношением $\mathbf{v} = \phi \mathbf{v}$, где ϕ — пористость несущей среды. Для поровой скорости имеем известное в теории фильтрации уравнение в приближении Дюпюи—Форхгеймера [12]

$$\rho_k \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p - \frac{\eta}{k} \mathbf{v} + \rho_k \mathbf{g}. \quad (3)$$

Здесь η — динамическая вязкость, k — проницаемость, p — поле давления, \mathbf{g} — ускорение силы тяжести. В этом уравнении предполагается, что трение линейно зависит от скорости фильтрации. Переходя полностью к скорости фильтрации, получаем

$$\rho_k \left(\phi^{-1} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \phi^{-2} (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p - \frac{\eta}{k} \mathbf{v} + \rho_k \mathbf{g}. \quad (4)$$

В первую очередь оценим слагаемые в левой и правой частях этого уравнения, содержащие скорость. Также выявим, насколько важным является действие силы тяжести при описании данного процесса. Воспользуемся формулой для динамической вязкости из работы [13]. В этой работе данный материальный параметр оценивался применительно к рассматриваемому процессу силицирования, исходя из известных формул молекулярно-кинетической теории [7]:

$$\eta = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(m_0 k T)^{\frac{1}{2}}}{d_k^2} = 1.1 \times 10^{-4} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}.$$

Нетривиальным, но тем не менее легко определяемым параметром является пористость аргона ϕ . Заметим, что она вычисляется достаточно точно без каких-то излишних и необоснованных предположений. По определению пористость равна доле пустого пространства от занимаемого несущей средой объема. Пусть v_0 — объем одного атома аргона, $n_a = p_a / kT$ — число частиц в единице объема (парциальное давление аргона $p_a = 100$ Па). В результате имеем значение пористости, чрезвычайно близкое к единице: $\phi = 1 - v_0 n_a = 0.9999999979$. Пористость несущей среды близка к единице, так как атомы аргона как рассеивающие центры занимают чрезвычайно малый объем.

Еще одним неординарным параметром в уравнении (4) является проницаемость k . Для расчета проницаемости используется известная формула Козени—Кармана [12]. Эта формула имеет в теории пористых сред широкое применение и выводится из самых общих геометрических соображений. В результате получаем

$$k = \frac{\kappa_0 \phi^3}{(1 - \phi)^2} = 2 \times 10^{-3} \text{ м}^2,$$

где κ_0 — константа Козени—Кармана, которая вычисляется согласно оценке $\kappa_0 = a^2$; $a = 1.4 \times 10^{-10}$ м — характерный размер обтекаемого препятствия (здесь атомов аргона).

Подчеркнем еще раз модельный характер подвижных атомов несущей среды (аргона) как пористого материала с некоторой эффективной проницаемостью. Согласно предлагаемой модели, газообразный кремний, как некий флюид, фильтруется через несущую среду за счет того, что пар кремния в избытке рождается на зеркале расплава и поглощается на противоположной границе. Фактически в силу крайней разреженности несущей среды учет конвективного переноса в модели отражает наличие в общем потоке существенной доли атомов кремния, движущихся

щихся по практически прямолинейным траекториям от зеркала расплава к поверхности изделия. Справедливость подобного допущения подтверждается достаточно большой длиной свободного пробега в аргоне, которая составляет

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_a^2 p_a} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 1800}{\sqrt{2}\pi (1.4 \times 10^{-10})^2 \times 100} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ м.}$$

Еще один важный параметр — это макроскопическая скорость элемента газа (скорость фильтрации). В этом вопросе будем опираться на закон Герца—Кнудсена [14], который достаточно универсальным образом описывает испарение жидкостей. Так, атомы кремния отрываются от поверхности расплава со среднеквадратичной скоростью, значение которой при $T = 1800$ К составляет примерно 1250 м/с. Осредняя по всевозможным направлениям, получаем величину проекции скорости на нормаль, которая по смыслу представляет собой скорость доли атомов кремния, не участвующих в столкновениях с рассеивающими центрами $v_6 \sim 625$ м/с. По порядку величины это вклад в среднюю скорость потока со стороны атомов с баллистическими траекториями. Вклад в скорость тех атомов, которые испытывают многократные столкновения и имеют блуждающие траектории, оценивается по коэффициенту диффузии $v_d \sim D/L = 1$ м/с. Если предположить, что число атомов с баллистическими и блуждающими траекториями паритетно, то среднее значение скорости фильтрационного потока можно оценить как $v = (v_6 + v_d)/2 = 313$ м/с.

Оценим теперь, следуя [15], величину каждого слагаемого в уравнении (4), принимая во внимание, что пористость такой среды близка к единице и рассматривается стационарное течение ($\partial/\partial t = 0$):

$$|\rho_k \varphi^{-2} (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}| \sim \rho_k \frac{v^2}{L} = 1.87 \times 10^{-5} \frac{313^2}{1.0} = 1.8,$$

$$\left| \frac{\eta \mathbf{v}}{\kappa} \right| = \frac{1.1 \times 10^{-4} \times 313}{2 \times 10^{-3}} = 17.1,$$

$$|\rho_k \mathbf{g}| = 1.87 \times 10^{-5} \times 10 = 1.87 \times 10^{-4}.$$

Из данных оценок видно, что вязкое (диссипативное) слагаемое является доминирующим в этом уравнении, т.е. инерционное (нелинейное) слагаемое и сила тяжести пренебрежимо малы по сравнению с вязким членом

$$\left| \frac{\eta \mathbf{v}}{\kappa} \right| \gg |\rho_k \varphi^{-2} (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}| \gg |\rho_k \mathbf{g}|.$$

Следовательно, в уравнении (4) остаются вязкое слагаемое и член с градиентом давления, в результате чего имеем выражение для скорости в форме хорошо знакомого закона Дарси:

$$\mathbf{v} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p_k. \quad (5)$$

За счет испарения на зеркале расплава и поглощения на изделии в реторте имеет место средний градиент плотности паров кремния. Так как давление газа в общем случае пропорционально плотности, это порождает градиент давления кремния, который выступает в роли дополнительной «конвективной» силы помимо диффузии. Найдем связь парциального давления кремния с массовой концентрацией C . По определению под массовой концентрацией понимается

$$C = \frac{m_k}{m_a + m_k} = \frac{\rho_k}{\rho_a + \rho_k},$$

тогда плотность кремния выражается через относительную массовую концентрацию следующим образом: $\rho_k = C \rho_a / (1 - C)$. Запишем уравнение состояния для парциального давления кремния через плотность кремния и подставим туда соотношение для концентрации

$$p_k = \frac{RT}{\mu_k} \rho_k = \frac{RT}{\mu_k} \frac{C}{1 - C} \rho_a. \quad (6)$$

Далее подставим этот результат в закон Дарси (5), пренебрегая пространственными неоднородностями плотности аргона и температуры в реторте. Также учтем тот факт, что концентрация кремния в действительности никогда не достигает единицы. Аргон или остаточный воздух присутствуют в реторте всегда, и их концентрация примерно на порядок превышает концентрацию паров кремния. В результате разложим в формуле (6) множитель $C/(1 - C) \approx C + \dots$ в ряд по малым C и ограничимся в итоговом выражении первым исчезающе малым (линейным) членом. Закон Дарси (5) приобретает вид

$$\mathbf{v} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p_k = -\frac{\kappa}{\eta} \frac{RT \rho_a}{\mu_k} \nabla C. \quad (7)$$

Скорость в этом законе является результатом компенсации градиента давления вязким трением. Единственной причиной движения в законе Дарси является градиент давления. Тем не менее в уравнение переноса (3) входит среднемассовая скорость

$$\mathbf{V} = \frac{\rho_a v_a + \rho_k v_k}{\rho_a + \rho_k} = \frac{\rho_k v_k}{\rho_a + \rho_k} \approx \frac{\rho_k v_k}{\rho_a}.$$

Аргон считается в среднем неподвижным ($v_a = 0$). Подставляя (7) в данную формулу, исключаем из обобщенного уравнения переноса примеси (3) скорость и получаем окончательно уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_c (\nabla C)^2 = D \Delta C. \quad (8)$$

Теперь это более сложное дифференциальное уравнение в частных производных с нелинейностью типа квадрата градиента концентрации, но все же для одной переменной $C(x, y, z, t)$. В этом уравнении параметр D_c имеет вид

$$D_c = \frac{\kappa RT \rho_{\kappa}}{\eta \mu_{\kappa}}.$$

Он отвечает за вклад конвективного переноса в общий массоперенос паров кремния в системе. В некотором смысле уравнение (8) является эталонным: оно известно математикам [16], которые специализируются на нелинейных уравнениях в частных производных. Однако ранее это уравнение не привлекало внимания физиков, так как нелинейный член в нем для физически реализуемых постановок всегда оставался малым.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Наиболее ярко физическая разница между новым нелинейным уравнением (8) и классическим уравнением диффузии (1) видна на примере одномерного стационарного решения. При условии $\partial/\partial t = 0$ уравнение (8) приводится к виду

$$-(\nabla C)^2 = \psi \Delta C, \quad \psi = \frac{\eta \mu_{\kappa} D}{\kappa RT \rho_{\kappa}}, \quad (9)$$

где ψ — новый безразмерный параметр. Оценим значение введенного параметра, который определяет «отношение» диффузионного механизма переноса к конвективному. Все параметры в формуле известны, поэтому расчет приводит к $\psi = 0.048 \ll 1$. Это означает, что в рассматриваемых условиях конвективный перенос должен давать существенный вклад в транспорт паров кремния.

В одномерной постановке применительно к геометрии задачи, представленной на рис. 1а, уравнение (9) имеет точное решение. Сформулируем краевую задачу для неизвестной функции $C(x)$ в виде обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка и двух однородных граничных условий:

$$-\left(\frac{dC}{dx}\right)^2 = \psi \frac{d^2 C}{dx^2},$$

$$C(0) = 0, \quad C(L) = C_s.$$

Заменой переменной порядок уравнения понижается [17], и затем оно элементарно интегрируется. В результате с учетом упомянутых выше однородных граничных условий получаем логарифмическую зависимость

$$C(x) = \psi \ln \left(\frac{x}{L} (\exp(C_s/\psi) - 1) + 1 \right). \quad (10)$$

Для полноты можно вычислить производную от этого решения на левой границе. Это значение производной дает плотность потока паров кремния $j_{\kappa} = 3.0 \times 10^{-4}$ кг/(м² с) на порядок выше, чем в случае чисто диффузионного переноса, т.е. предсказываемое время силицирования уменьшается в 10 раз(!). Представим в качестве примера график зависимости $C(x)$ для $L = 0.5$ м (рис. 1б). Сейчас решение представляет собой выпуклую функцию. Как видно из рис. 1б, наибольшее значение производной имеет место как раз на левой границе области определения, т.е. на поверхности изделия. Плотность потока пропорциональна величине производной. Таким образом, учет независимого конвективного переноса паров кремния в дополнение к диффузионному переносу позволяет объяснить наблюдаемую в экспериментах большую скорость высокотемпературного насыщения углеродного материала в условиях среднего вакуума. Пары кремния заполняют теперь практически все рабочее пространство реторты. Только вблизи самого изделия в тонком пограничном слое (ввиду предполагаемого полного поглощения) концентрация паров кремния стремится к нулю. Это хорошо согласуется с данными натурного эксперимента в том смысле, что конденсация кремния на образце может интенсивно проходить при его нахождении в реторте на значительном удалении от тиглей.

МЕТОД РЕШЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЗАДАЧИ

Очевидно, что разница, выявленная для одномерных стационарных уравнений, должна присутствовать в решениях пространственных задач. Трехмерная более реалистичная геометрия задачи представлена на рис. 2. Интегрирование уравнения (8) в трехмерной постановке с гра-

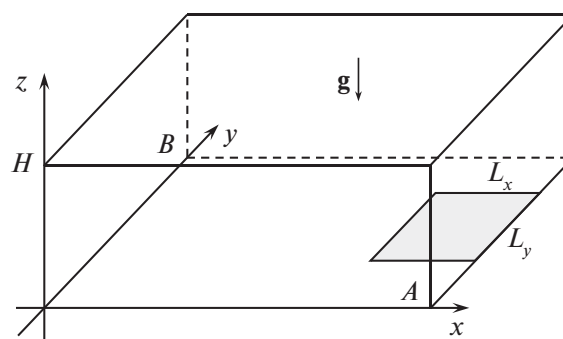


Рис. 2. Стереометрическое изображение расчетной области: серая область — горизонтальное зеркало расплава, левая вертикальная стенка — поверхность образца.

ничными условиями, когда на зеркале расплава задается концентрация насыщения, а на поверхности образца имеет место полное поглощение кремния, производилось методом конечных разностей в соответствии с явной схемой [18]. На всех остальных границах ставилось условие непроницаемости. Для обеспечения устойчивости расчетной схемы производные по координате x вычислялись по формулам первого порядка точности «разностями назад». Производные по координатам y и z вычислялись по формулам второго порядка точности в виде центральных разностей. Шаг по времени выбирался из соображений устойчивости вычислительной процедуры в соответствии с критерием Куранта. В ходе расчетов использовался авторский программный код, реализованный на языке программирования Фортран-90.

Реторта представляет собой прямоугольный параллелепипед высотой $H = 0.4$ м с квадратным основанием со сторонами $A = B = 0.6$ м. В ходе расчетов использовалась равномерная сетка. Рабочее число узлов по осям x , y и z принималось равным соответственно 101:101:51. Зеркало расплава тоже предполагается квадратным ($L_x = L_y$). Под него выделялось количество узлов, равное 21×21 . Расчеты выполнялись для двух значений конвективного параметра $D_c = 22.1$ и 52.2 м²/с. Второе значение является более реалистичным и отвечает приведенным выше значениям материальных параметров. Как и в случае аналитического решения, коэффициент диффузии принимался равным $D = 0.7$ м²/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Помимо численного решения полного нелинейного уравнения (8) для сравнения рассматривался предельный случай с $D_c = 0$. Он отвечает чисто диффузионному механизму переноса согласно уравнению (1). В начальный момент

времени в реторте концентрация паров кремния полагается равной нулю. На зеркале расплава всегда $C = C_s$. По условию задачи изделие полностью поглощает пары кремния, поэтому при $x = 0$ имеем $C = 0$. Расчеты показывают, что испарение в системе начинается сразу достаточно интенсивно, в результате уже в момент времени $t = 0.03$ с кремний, хоть и в небольших количествах, но достигает противоположных стенок реторты. Распределения концентрации в двух горизонтальных сечениях вблизи дна на высоте $h = 0.008$ м и чуть выше середины полости при $h = 0.233$ м представлены на рис. 3. Параметр конвективного переноса $D_c = 22.1$ м²/с.

Вблизи дна область над самой поверхностью расплава насыщена парами кремния, а далее концентрация медленно убывает и по мере приближения к образцу плавно устремляется к нулю. На высоте чуть выше середины полости (рис. 3б) зеркало расплава не так сильно влияет на поле концентрации. При $h = 23.3$ см концентрация над тиглем с расплавом приблизительно в три раза меньше, чем вблизи дна, и тоже убывает до нуля при приближении к левой границе. Теперь проанализируем решение классического уравнения диффузии (1). Результаты численного моделирования при $D_c = 0$ представлены на рис. 4 в момент времени $t = 0.7$ с.

Первое, что показывают расчеты, распространение паров кремния только за счет одной диффузии идет медленнее, но качественно картины распределений выглядят весьма схожими. На первый взгляд может показаться, что существенное различие между решениями уравнений (1) и (8) имеет место только в пределе одномерной постановки. Однако это не так. Для того чтобы выявить качественную разницу между решениями этих уравнений, необходимо в обоих случаях выйти на стационарные режимы массопереноса.

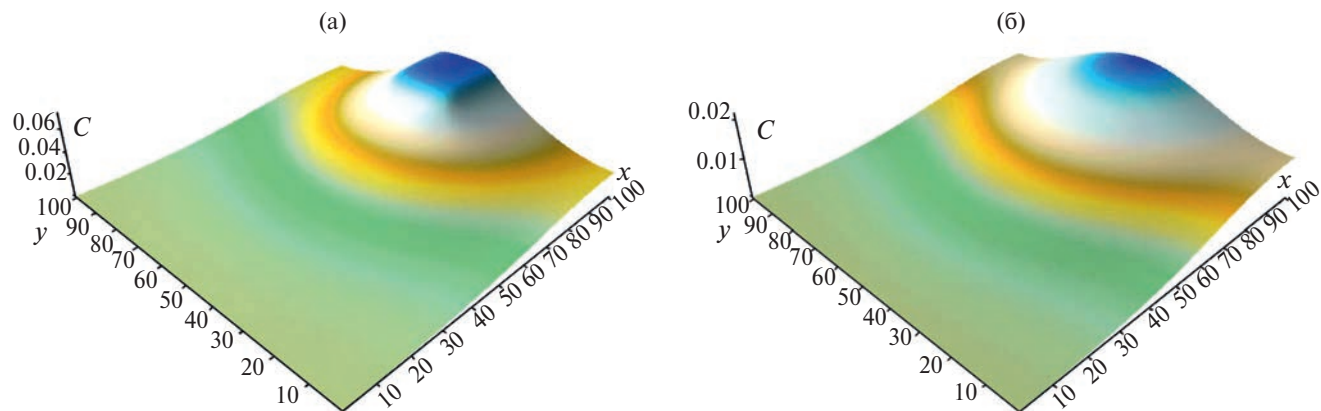


Рис. 3. Поля концентрации паров кремния в горизонтальном сечении согласно модифицированному уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

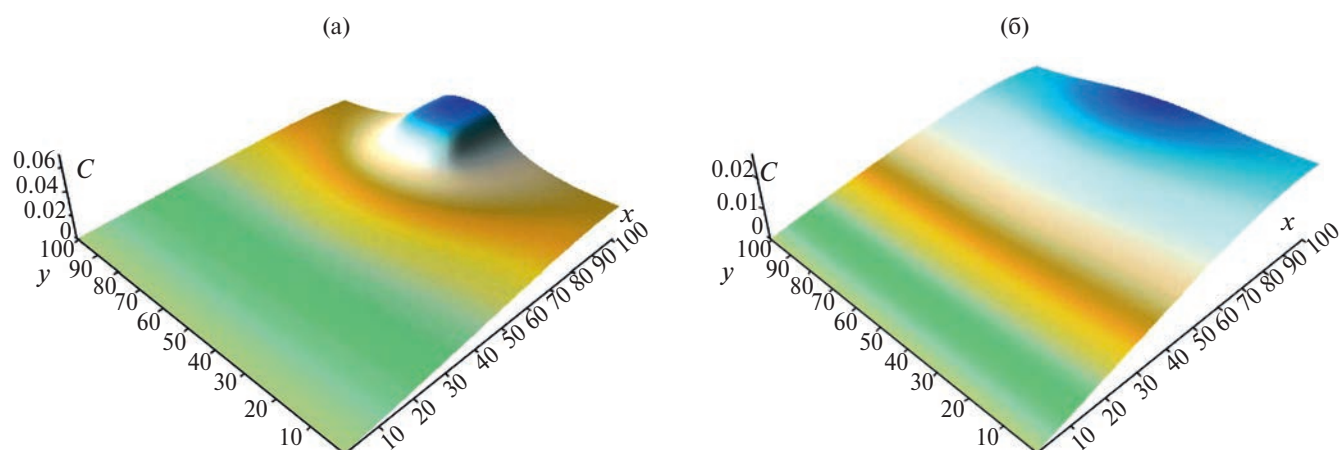


Рис. 4. Поля концентрации паров кремния в горизонтальном сечении согласно классическому уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

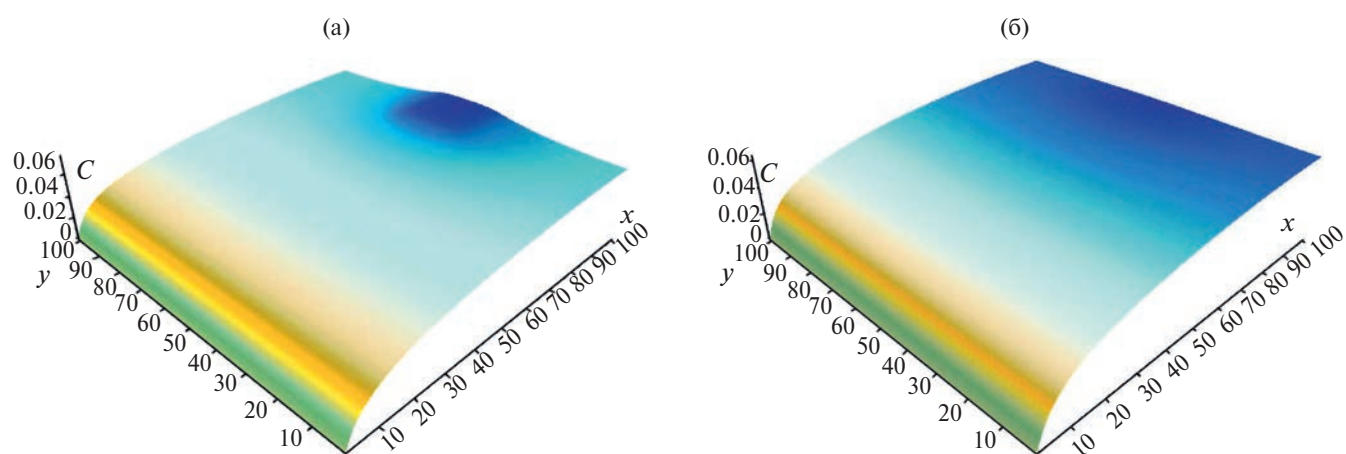


Рис. 5. Поля концентрации паров кремния в установившемся режиме согласно модифицированному уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

На рис. 5 изображены поля концентрации в горизонтальном сечении на более длительных временах. Выход на стационар достигается за разное время. В случае модифицированного уравнения диффузии (8) это происходит быстрее. На рис. 5 представлены изолинии концентрации для $t = 0.7$ с. Видно, что на более длительных временах, когда система выходит на стационарный режим, распределение концентрации в зависимости от координаты x становится абсолютно схожим с логарифмическим профилем (10). Для сравнения приведем аналогичные распределения концентрации в момент времени $t = 1.3$ с для классического уравнения диффузии (1). В случае $D_c = 0$ горизонтальные сечения полей концентрации изображены на рис. 6. Можно видеть, что, как и ранее, при приближении к поверхности изделия ($x = 0$) значение кон-

центрации убывает практически в соответствии с линейным законом.

В [3–5] предсказывалось, что для того, чтобы в ходе силицирования пар кремния преодолел диффузионный барьер в виде разреженной атмосферы постороннего газа, требуется ставить тигли с расплавом как можно ближе к изделию, чтобы градиент концентрации на входе в изделие был как можно больше. Однако многочисленные эксперименты показывают, что этот фактор не является решающим при оптимизации технологического процесса. Некоторые области крупногабаритного изделия не насыщаются кремнием, несмотря на то, что тигли с расплавом расположены максимально близко к поверхности образца. Таким образом, конденсационные процессы внутри пор не наблюдаются в ходе парового силицирования не из-за недостатка га-

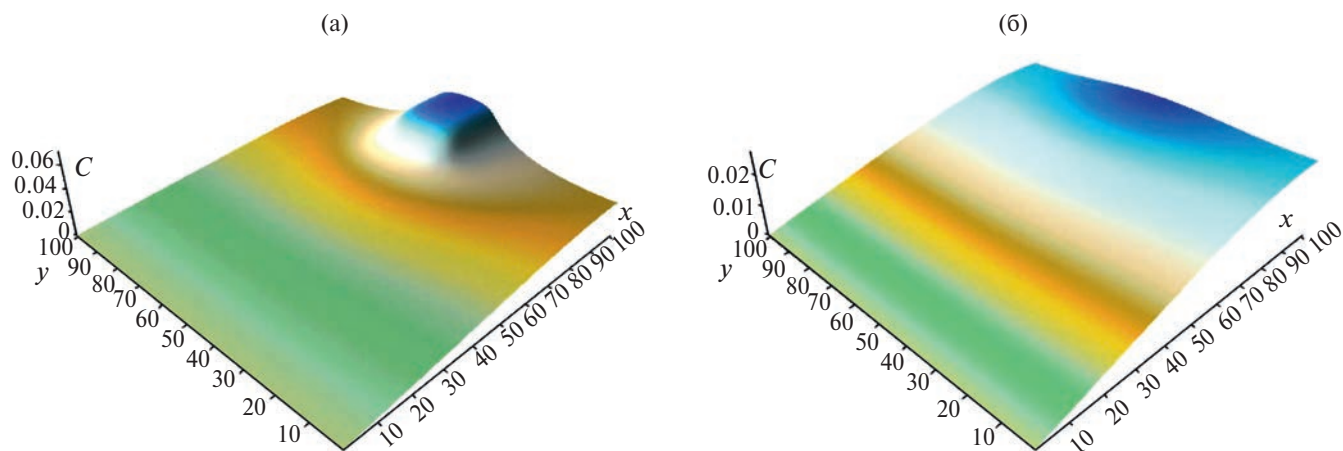


Рис. 6. Поля концентрации паров кремния в установившемся режиме согласно классическому уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

зообразного кремния в реторте, а по причине невыполнения теплофизических условий.

Представленные результаты трехмерного численного моделирования на основе модифицированного уравнения диффузии показывают, что чисто диффузионная модель переноса паров кремния в ходе парофазного силицирования пористых углеродных заготовок неприменима для теоретического описания рассматриваемых процессов. Адекватное количественное описание может быть получено только при учете дополнительных механизмов транспорта, главным из которых является конвективный перенос. Время установления стационарного режима силицирования, равное по порядку величины $t = 1$ с, на три порядка меньше полного времени технологического процесса, которое составляет несколько часов. Результаты расчетов, представленные на рис. 5, показывают, что кремний в реторте есть везде и его достаточно, чтобы организовать на поверхности изделия довольно большой градиент концентрации для насыщения изделия кремнием за разумное время, что полностью подтверждается решенной одномерной сопряженной задачей [19].

В отличие от полной системы уравнений гидродинамики для сжимаемого газа предлагаемое уравнение (8) легко программируется применительно к трехмерным задачам и в главном порядке точности позволяет правильно количественно предсказать массопоток кремния в изделие даже в случае сложной трехмерной геометрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты прямого численного моделирования показывают, что все главные физические свойства одномерного аналитического решения сохраняются при переходе к трехмерной геоме-

трии с источником паров кремния, имеющим сложную конфигурацию. Таким образом, в стационарном режиме концентрация паров кремния не убывает постепенно от зеркала расплава к поверхности изделия, как это ранее предсказывалось диффузионной моделью, а наоборот, газообразный кремний быстро заполняет практически весь рабочий объем реторты за исключением узкой приграничной области вблизи образца, на поверхности которого происходит поглощение пара. Иными словами, на поверхности изделия возникает достаточно сильный напорный градиент давления, способный обеспечить насыщение пористого углеродного волокна кремнием, что имеет место в эксперименте.

Работа поддержана бюджетной темой № 124021600038-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шикунов С.Л., Курлов В.Н. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 1871.
2. Shikunov S., Kaledin A., Shikunova I., Straumal B., Kurlov V. Novel Method for Deposition of Gas-tight SiC Coatings // Coatings. 2023. V. 13. № 354. 15p. <https://doi.org/10.3390/coatings13020354>
3. Кулик В.И., Кулик А.В., Рамм М.С., Демин С.Е. Разработка модели и численное исследование процессов получения композитов с SiC-матрицей методом парофазного силицирования // Матер. IV Межд. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. М.: ИМЕТ РАН, 2012. С. 240.
4. Кулик В.И., Кулик А.В., Рамм М.С., Демин С.Е. Численное исследование градиентных газоплазменных процессов получения керамоматричных композитов с SiC матрицей // Матер. V Межд. конф. «Функциональные наноматериалы и вы-

- сокочистые вещества». Суздаль. М.: ИМЕТ РАН, 2014. С. 128.
5. *Гаршин А.П., Кулик В.И., Матвеев С.А., Нилов А.С.* Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей // Новые огнеупоры. 2017. Т. 4. С. 20.
 6. *Сон К.Э.* Редуцирование полной системы уравнений химической кинетики для течений многокомпонентных высокотемпературных газов на основе метода частичного локального равновесия // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 81.
 7. *Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
 8. *Физический энциклопедический словарь.* М.: Сов. энц. / Гл. ред. Введенский Б.А., Вул Б.М. Т. 2. 1962. 608 с.
 9. *Sevastyanov V.G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V.V. et al.* Experimental and Theoretical Determination of the Saturation Vapour Pressure of Silicon in a Wide Range of Temperatures // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 13. P. 2073.
 10. *Tomooka T., Shoji Y., Matsui T.* High Temperature Vapor Pressure of Si // J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 1999. V. 47 (1). P. 49.
 11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики. Т. 6. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2001. 736 с.
 12. *Nield D.A., Bejan A.* Convection in Porous Media. N.Y.: Springer, 2006. 654 p.
 13. *Меньшиков А.И.* Теоретические модели конденсационных и адсорбционных процессов при пропитке пористых материалов // Дис. канд. физ.-мат. наук. Томск: Нац. иссл. Томск. политех. ун-т, 2022. 139 с.
 14. *Кнаке О., Странский И.Н.* Механизм испарения // УФН. 1959. Т. LXVIII. Вып. 2. С. 261.
 15. *Демин В.А., Демина Т.В., Марышев Б.С.* Физико-математическая модель переноса газообразного кремния в ходе высокотемпературного силицирования углеродных композитных материалов // Вестн. Пермск. ун-та. Физика. 2022. № 3. С. 48.
 16. *Полянин А.Д., Зайцев В.Ф.* Справочник по нелинейным уравнениям математической физики. Точные решения. М.: Физматлит, 2002. 432 с.
 17. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1984. 831 с.
 18. *Самарский А.А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1989. 616 с.
 19. *Агеева М.В., Демин В.А.* Сопряженный массоперенос и иммобилизация паров кремния при пропитке пористой среды на основе углеродного волокна // Вестн. Пермск. ун-та. Физика. 2023. № 4. С. 5.

МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ ТВЭЛОВ БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ С НИТРИДНЫМ И ОКСИДНЫМ ТОПЛИВОМ МОДУЛЯ SAFR КОДА ЕВКЛИД/V2

© 2024 г. Э. В. Усов*, С. И. Лежнин, В. Д. Озрин, В. И. Чухно, И. А. Климонов,
А. А. Бутов, Н. А. Мосунова, В. Ф. Стрижов

Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Россия

**E-mail: usovev@gmail.com*

Поступила в редакцию 09.06.2024 г.

После доработки 25.08.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

В статье приведено описание моделей, которые используются в тяжелоаварийном модуле SAFR для расчета разрушения ТВЭЛОВ с оксидным и нитридным топливами. Рассмотрены модели, используемые для расчета плавления ТВЭЛОВ, диссоциации нитридного топлива и эвтектического взаимодействия продуктов диссоциации (жидкого урана) с оболочечной сталью. Подробное внимание уделено моделям для расчета течения и теплообмена расплава с поверхностью ТВЭЛа. Представлены результаты валидации моделей на экспериментальных данных, а также тестовые расчеты задачи по разрушению ТВЭЛОВ с нитридным топливом.

DOI: 10.31857/S0040364424060117

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к анализу процессов разрушения ТВЭЛОВ быстрых реакторов с жидкометаллическим охлаждением связан с необходимостью проведения анализа безопасной эксплуатации подобного типа реакторных установок. Существуют различные механизмы разрушения ТВЭЛОВ. Первый механизм соответствует термомеханическому повреждению, вызванному, например, достижением предельно допустимых напряжений в оболочке. Второй механизм разрушения (термический) связан с плавлением оболочки или топлива. Стоит отметить, что плавление нитридного топлива наблюдается только при наличии над поверхностью нитрида атмосферы из азота с давлением, превышающим 10^5 Па. В случае, если азот над поверхностью отсутствует, происходит диссоциация нитрида с образованием расплава урана и плутония. Расплав урана химически взаимодействует с оболочечной сталью, растворяя ее. Это третий механизм разрушения. Представленная работа посвящена моделям для расчета разрушения ТВЭЛОВ только для второго (термического) и третьего (термохимического) механизмов, реализованным в тяжелоаварийном модуле интегрального кода ЕВКЛИД/V2. Первый механизм — термомеханический, в настоящей работе не рассматривается.

БАЗОВЫЕ МОДЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ

Наиболее развитыми являются подходы для расчета термического разрушения ТВЭЛОВ, которые основаны на решении уравнения теплопроводности с учетом фазового перехода (задача Стефана) аналитически [1–4] или численно [5–7]. Недостатком аналитических методов является их ограниченная область применимости. Чаще всего точное аналитическое решение может быть получено только при постоянных свойствах материалов и для постоянных граничных условий. В то же время свойства материалов (теплопроводность, плотность, теплоемкость) в широком диапазоне температур, характерных для тяжелых аварий, могут изменяться на десятки и даже сотни процентов. Для примера на рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости смешанного оксидного уран-плутониевого топлива (МОКС), смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива и оболочечной стали до точки плавления и после нее.

По этой причине в тяжелоаварийном модуле интегрального кода ЕВКЛИД/V2 для описания процесса плавления и определения температурного поля уравнение теплопроводности решается численно с использованием метода контрольных объемов [7]:

$$\rho_m \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q.$$

Здесь h — удельная энтальпия материала, Дж/кг; ρ_m — плотность материала; λ — теплопроводность материала; T — температура; Q — объемное энерговыведение, Вт/м³.

Энтальпия h зависит от фазового состояния материалов ТВЭЛа. Так, для вещества в твердом состоянии

$$h(T) = h_s(T) = \int_{T_0}^T C_p^S dT, \quad T < T_M,$$

где T_M — температура плавления.

Для вещества в жидком состоянии

$$h(T) = h_L(T) = \int_{T_0}^{T_M} C_p^S dT + L + \int_{T_M}^T C_p^L dT, \quad T > T_M,$$

где C_p^S и C_p^L — теплоемкость вещества материала в твердом и жидком состояниях соответственно, L — скрытая теплота фазового перехода.

В точке плавления энтальпия в жидком и твердом состояниях связаны соотношением

$$h_L(T_M) = h_s(T_M) + L,$$

а полная энтальпия

$$h(T_M) = x h_L(T_M) + (1 - x) h_s(T_M),$$

где x — объемная доля жидкой фазы материала в расчетной ячейке.

В точке плавления скорость изменения x определяет скорость движения фронта плавления. Условие Стефана на границе раздела жидкость—твердое тело поэтому не записывается явно. Подробно способ решения описан в [7]. Там же приведено сравнение результатов численного расчета по представленной методике с аналитическим при анализе движения фронта плавления/затвердевания.

Для моделирования перемещения и повторного затвердевания расплава оболочки или топлива численно решаются уравнения сохранения массы, энергии и импульса [8]. При этом в качестве компонентов, для которых решается система уравнений движения, рассматриваются: жидкая сталь, жидкое топливо (для МОКС-и СНУП-топлива), расплав уран-плутониевой смеси (для СНУП-топлива), эвтектическая смесь, образующаяся в процессе взаимодействия жидкого урана оболочечной стали. В качестве неподвижных компонентов рассматриваются замерзшая сталь и топливо.

Остановимся более подробно на уравнении сохранения энергии, которое определяет температуру расплава и поверхности ТВЭЛа:

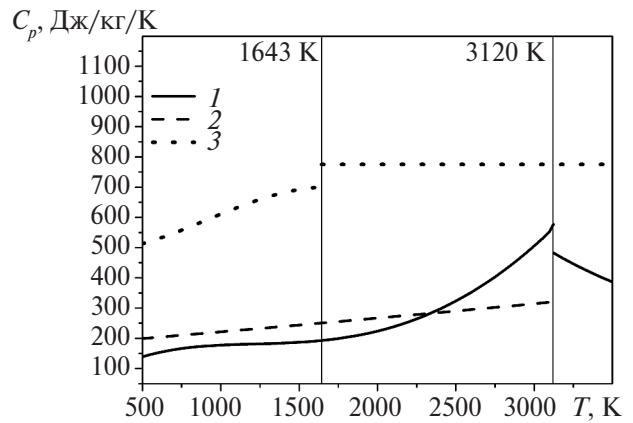


Рис. 1. Зависимости удельной теплоемкости от температуры МОКС (1) и СНУП (2) топлива и нержавеющей стали (3).

$$\frac{\partial \rho_m h S}{\partial t} + \frac{\partial \rho_m h U S}{\partial z} = q_w \Pi_w + q_c \Pi_c + \Gamma_m h_m.$$

Здесь S — площадь поперечного сечения расплава; q_w , q_c — тепловые потоки в расплаве от ТВЭЛа и теплоносителя соответственно; Π_c , Π_w — смачиваемые периметры расплава, соприкасающегося с потоком теплоносителя и с поверхностью ТВЭЛа соответственно, Γ_m — скорость плавления/затвердевания, кг/м³/с, h_m — энтальпия в точке плавления. Смачиваемые периметры зависят от режима течения расплава [9, 10]. Так, в «плёночном» режиме пленка смачивает окружность ТВЭЛа, поэтому смоченный периметр соответствует

$$\Pi_c = 2\pi(r_0 + \delta), \quad \Pi_w = 2\pi r_0,$$

где r_0 — радиус ТВЭЛа, δ — толщина пленки расплава.

Для капельно-ручейкового режима:

$$\Pi_w = 2a_c \frac{(2\pi r_0)}{l}, \quad \Pi_c = \pi_{riv} \frac{(2\pi r_0)}{l},$$

где π_{riv} — периметр окружности ручейка, l — расстояние между ручейками, a_c — полуширина ручейка, выражение $(2\pi r_0)/l$ определяет число ручейков. Периметр окружности ручейка может быть определен по контактному углу жидкость—твердая поверхность:

$$\pi_{riv} = 2\theta_w \frac{a_c}{\sin \theta_w}.$$

Здесь θ_w — контактный угол.

Тепловой поток, идущий с поверхности ТВЭЛа с температурой T_w в расплав с температурой T_m , рассчитывается с использованием известного соотношения

$$q_w = \Lambda_w (T_w - T_m).$$

Коэффициент теплоотдачи Λ_w рассчитывается по толщине пленки расплава с помощью выражения

$$\Lambda_w = \text{Nu}_w \lambda / \delta.$$

Во время аварии с потерей теплоносителя в реакторных установках с жидкометаллическим охлаждением образующийся в результате термического разрушения ТВЭЛов расплав может двигаться под действием как силы тяжести, так и трения со стороны газового потока теплоносителя. Представим вывод соотношения для определения числа Нуссельта для расплава, движущегося по вертикальной стенке, при наличии спутного потока газа. Актуальность данной задачи обусловлена тем, что в открытой литературе представлены данные по расчету коэффициента теплоотдачи только при движении либо под действием сил гравитации, либо под действием напряжения трения с газовым потоком [11,12]. Теплообмен при движении при одновременном действии гравитации и трения с потоком газа не рассмотрен. Для того чтобы рассчитать коэффициент теплоотдачи, требуется решить систему уравнений, состоящую из стационарного уравнения Навье–Стокса в двумерной постановке и уравнения сохранения энергии:

$$\begin{cases} \mu \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \rho_m g = 0, \\ \rho_m C_p U(y) \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь μ – динамическая вязкость расплава, g – ускорение свободного падения.

Пусть q_w – заданный поток тепла на границе пленка расплава–поверхность ТВЭЛа, τ_0 – напряжение трения на границе газ–расплав. Пренебрежем также влиянием волнения на пленке из-за гидродинамического взаимодействия с газом. Тогда граничные условия записываются в виде

$$\begin{cases} U(0) = 0, \mu \frac{\partial U}{\partial y}(\delta) = \tau_0, \\ \lambda(0) = -q_w, \lambda \frac{\partial T}{\partial y}(\delta) = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Решение уравнений (1) с учетом граничных условий (2) имеет вид

$$U(y) = \left(\frac{\rho_m g}{\mu} \right) (\delta y - 0.5 y^2) - y \frac{\tau_0}{\mu}. \quad (3)$$

Тогда, проинтегрировав выражение по толщине расплава, удельный расход жидкости на единицу ширины расплава можно записать в виде

$$\begin{aligned} Q &= (\rho_m g \delta^3 / 3\mu) - 0.5(\tau_0 / \mu) \delta^2 = \\ &= (3\mu)^{-1} \rho_m g \delta^3 (1 - 3\varepsilon/2), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\varepsilon = \tau_0 / (\rho_m g \delta)$.

Решая уравнение сохранения энергии (1) с учетом (2) совместно с (4), можно получить

$$U(y) q_w / Q = \lambda \partial^2 T / \partial y^2. \quad (5)$$

Интегрируя дважды по толщине пленки, определяем среднерасходную температуру расплава по формуле

$$T_m = Q^{-1} \int_0^\delta U(y) T(y) dy. \quad (6)$$

Подставляя (3) и (4) в (5) и (6), находим

$$\begin{aligned} \frac{q_w \rho_m^2 g^2 \delta^7}{Q \mu^2} \left[\frac{1}{336} - \frac{(1-\varepsilon)}{48} + \frac{(1-\varepsilon)^2}{30} \right] = \\ = \left[\lambda Q (T_m - T_w) + \frac{q_w \rho_m \delta^4}{\mu} \left[\frac{1-\varepsilon}{3} - \frac{1}{8} \right] \right]. \end{aligned}$$

Пользуясь определением числа Нуссельта

$$\text{Nu}_w = \frac{q_w \delta}{\lambda (T_w - T_m)},$$

получаем

$$\begin{aligned} \text{Nu}_w &= \left\{ \frac{[5/8 - \varepsilon]}{(1 - 3\varepsilon/2)} - \frac{3}{(1 - 3\varepsilon/2)^2} \times \right. \\ &\times \left. \left[\frac{1}{112} - (1-\varepsilon) \frac{1}{16} + (1-\varepsilon)^2 \frac{1}{10} \right] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из общей зависимости $\text{Nu}_w(\varepsilon)$ (7) можно получить значение числа Нуссельта в предельных случаях [11]:

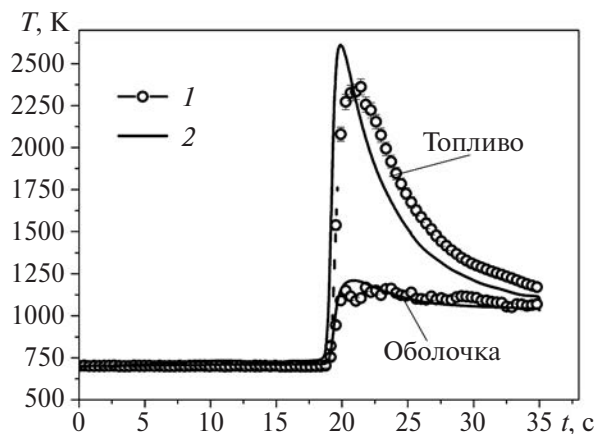


Рис. 2. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных на реакторе ИГР: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

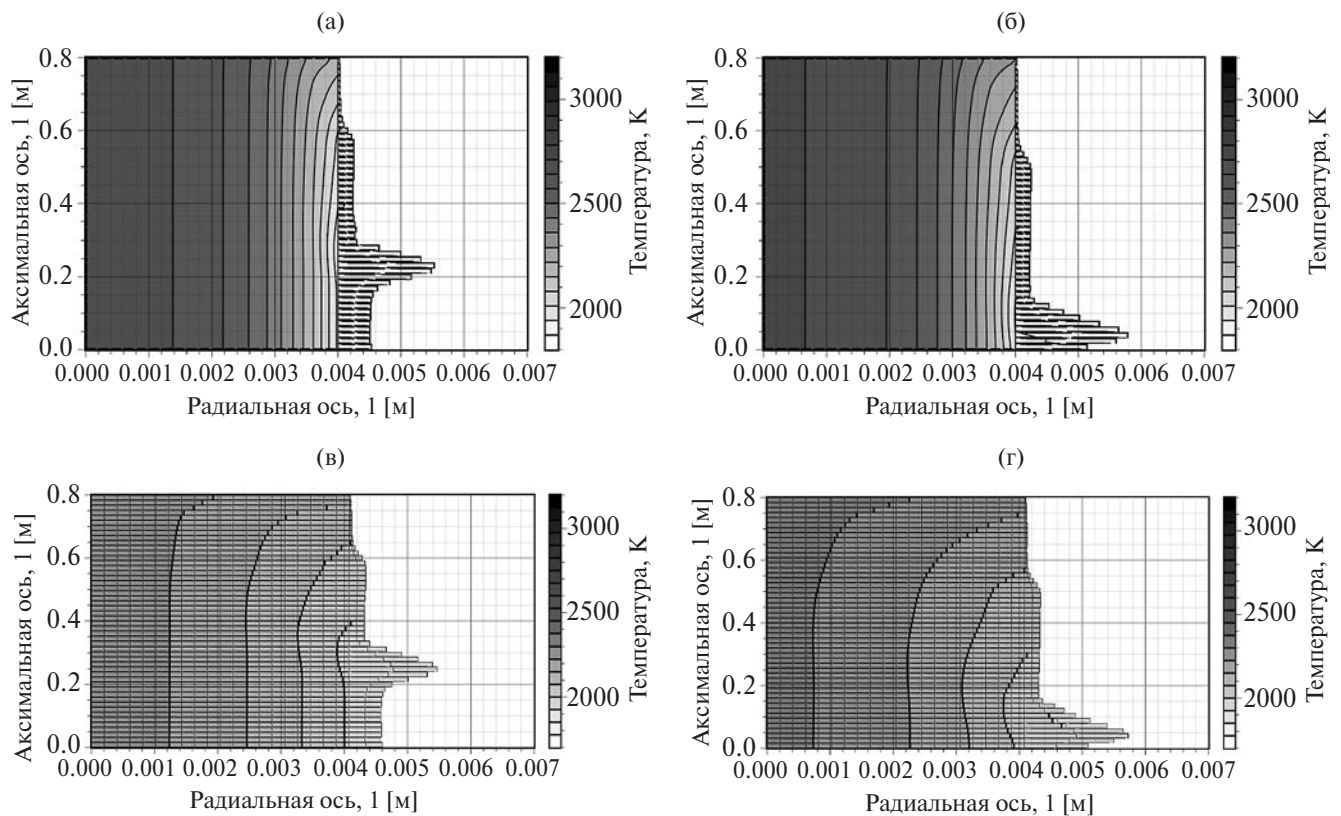


Рис. 3. Распределение температуры при движении расплава оболочки по топливному столбу: (а) – 2.82 с от начала нагрева, МОКС-топливо; (б) – 2.96 с, МОКС-топливо; (в) – 2.04 с, СНУП-топливо; (г) – 2.2 с, СНУП-топливо; сплошные линии – изотермы.

$$\varepsilon = 0, \text{Nu}_w = 35/17 \approx 2.059;$$

$$\varepsilon \rightarrow \infty, \text{Nu}_w = 15/8 \approx 1.875.$$

Результаты валидации моделей подробно представлены в работах [13, 14]. Дополнительная валидация была выполнена на экспериментах с ТВЭлами со СНУП-топливом по имитации аварии с набросом мощности, проведенных на реакторе ИГР [15]. Как можно увидеть из рис. 2, расчет с использованием кода ЕВКЛИД/V2 хорошо воспроизводит температурные условия в ТВЭлах со СНУП-топливом в аварийной ситуации.

Примеры расчета поля температур при плавлении и перемещении оболочки ТВЭЛа для разных типов топлива приведены на рис. 3, 4. Рассматривался ТВЭЛ с диаметром топливной таблетки 8 мм, толщиной оболочки 0.5 мм, длиной 0.8 м, энерговыделением в топливе, равном 10^5 Вт, начальной температурой 1300 К.

Для МОКС- и СНУП-топлива и для оболочки на рис. 3 используется одинаковая штриховка – градиентный переход от белого к черному при увеличении температуры. Однако из-за того, что теплопроводность МОКС-топлива существенно ниже теплопроводности стали и СНУП-

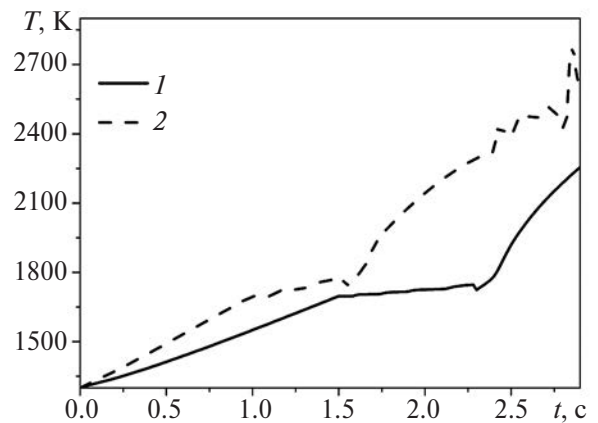


Рис. 4. Максимальная температура оболочки: 1 – МОКС-топлива, 2 – СНУП-топлива.

топлива, виден более яркий контраст при переходе от оболочки к МОКС-топливу и более слабый при переходе от оболочки к СНУП-топливу. Из-за этого температура оболочки для ТВЭЛов со СНУП-топливом выше, что приводит и к более раннему плавлению оболочки (рис. 4). Также видно, что из-за более высокой теплопроводности нитрида температура СНУП-топлива ниже температуры оксидного топлива.

МОДЕЛЬ ДИССОЦИИИ СНУП-ТОПЛИВА

Решение уравнения теплопроводности совместно с уравнением сохранения энергии для расплава позволяет рассчитать температурное поле в ТВЭЛе, которое определяет скорость диссоциации СНУП-топлива и скорость химического взаимодействия оболочки ТВЭЛа и расплава урана, образующегося в процессе диссоциации. Модель диссоциации основана на предположении, что реакция разложения нитрида происходит на поверхности топлива, а ее скорость существенно выше скорости отвода продуктов разложения. Скорость отвода газообразных продуктов разложения азота и паров плутония определяется конвективно-диффузионным уносом с поверхности нитрида. Унос расплава урана определяется его стеканием. Модель диссоциации СНУП-топлива тяжелоаварийного модуля SAFR интегрального кода ЕВКЛИД/V2 более подробно описана в работах [16, 17].

Оценим при каких характерных временах развития аварии работает представленное выше предположение. Скорость отвода продуктов разложения определяется их диффузией (прежде всего азота) в газовой среде, окружающей топливную таблетку. Пусть D — коэффициент диффузии азота в газовой среде. Коэффициент диффузии по порядку величины равен 10^{-3} м²/с [17]. Поэтому характерное время отвода продуктов диффузии можно оценить следующим образом: $t = l^2/D$, где l — характерный размер. Для таблетки топлива $l \sim 10^{-3}$ м, значит, $t \sim 10^{-3}$ с. В соответствии с работой [18] скорость разложения нитрида урана в вакууме почти в 50 раз выше скорости потери массы в гелиевой атмосфере при характерной температуре начала диссоциации ~ 2200 К. Поэтому характерное время разложения нитрида $t \sim 2 \times 10^{-5}$ с, т.е. используемое предположение работает в том случае, если характерные времена протекания аварии больше $t \sim 2 \times 10^{-5}$ с.

МОДЕЛЬ РАСТВОРЕНИЯ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА РАСПЛАВОМ УРАНА

Для того чтобы учесть химическое взаимодействие расплава урана с оболочечной сталью, в тяжелоаварийном модуле реализована модель эвтектического взаимодействия.

Модель эвтектического взаимодействия расплава урана и оболочечной стали основана на экспериментальных данных, полученных на реакторе TREAT [19, 20] и в отдельных экспериментах по исследованию скорости взаимодействия U–Fe [21].

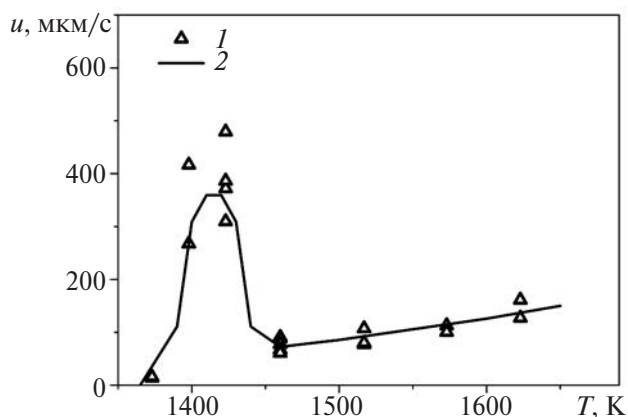


Рис. 5. Скорость растворения сталей в расплаве U: 1 — экспериментальные данные [21], 2 — результаты расчетов по (8).

Экспериментальные данные [19] для стали 304 можно аппроксимировать следующей корреляцией:

$$u_{ss} = \exp\left(A - \frac{E}{T}\right) + 360 \exp\left(-\left(\frac{T-1415}{24}\right)^4\right). \quad (8)$$

Здесь u_{ss} — скорость растворения стали, мкм/с; T — температура расчетной ячейки, в которой происходит контакт стали и урана. Константы A и E принимают значения

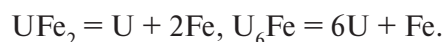
$$A = 13.8, E = 14314 \text{ при } T < 1365;$$

$$A = 3.3, E = 18646 \text{ при } 1365 < T < 1460;$$

$$A = 10.6, E = 9224 \text{ при } T > 1460.$$

Зависимость скорости реакции от температуры приведена на рис. 5.

В модели эвтектического взаимодействия урана с оболочкой считается, что в процессе взаимодействия в системе «уран + растворенное железо» происходит мгновенное (по крайней мере, по сравнению с перемещением границы стали) диффузионное перемешивание. В расплаве эвтектической смеси устанавливается термодинамическое равновесие, в котором участвуют компоненты железа, урана и соединения UFe_2 и U_6Fe , образующиеся в результате реакций



Соотношения между числом атомов железа, урана и соединений UFe_2 и U_6Fe определяются путем решения уравнений термодинамического равновесия. Константы равновесия k для каждой реакции имеют следующий вид:

$$k_{UFe_2} = \exp\left(-\frac{1}{RT}\left(\mu_{UFe_2}^{(0)} - \mu_U^{(0)} - 2\mu_{Fe}^{(0)}\right)\right),$$

$$k_{U_6Fe} = \exp\left(-\frac{1}{RT}\left(\mu_{U_6Fe}^{(0)} - 6\mu_U^{(0)} - \mu_{Fe}^{(0)}\right)\right),$$

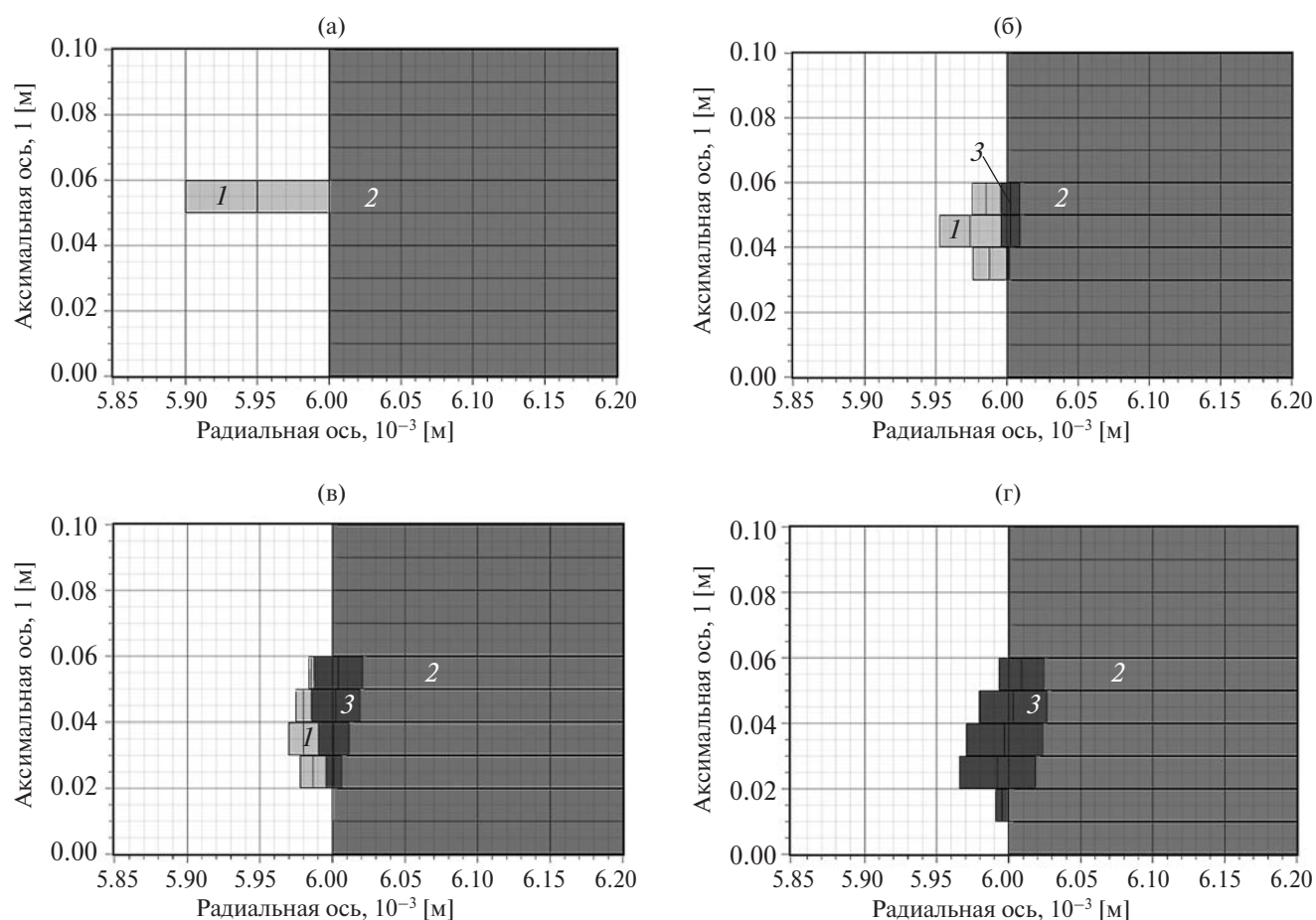


Рис. 6. Распределение материалов при эвтектическом взаимодействии урана с нержавеющей сталью: (а) — 0 с, начальное распределение; (б) — 0.07 с; (в) — 0.16 с; (г) — 0.34 с; 1 — расплав урана, 1600°C; 2 — твердая нержавеющая сталь, 3 — эвтектическая смесь.

где $\mu_i^0(T)$ — химический потенциал, или энергия Гиббса на моль чистого вещества i [22, 23].

На рис. 6 приведены результаты расчетов тестовой задачи с использованием интегрального кода ЕВКЛИД/V2. В начальный момент времени с внутренней стороны стальной оболочки задан расплав урана. Температура веществ — 1600°C. На поверхности веществ заданы адиабатные условия (граничные условия второго рода с нулевой величиной теплового потока). В качестве гидродинамических граничных условий заданы условия свободного стекания через нижнюю границу. Уран начинает стекать по оболочке эвтектически, взаимодействуя с ней, в результате чего через 0.3 с фактически весь расплав представляет собой эвтектическую смесь.

ПРИМЕР РАСЧЕТА ЗАДАЧИ С РАЗРУШЕНИЕМ ТВЭЛА С НИТРИДНЫМ ТОПЛИВОМ

Для оценки характерных времен и процессов, которые протекают при термохимическом раз-

рушении ТВЭЛа во время тяжелой аварии, был проведен расчет модельной задачи. Для этого была создана модель ТВЭЛа с начальной температурой стальной оболочки 800 К, температурой топлива 1700 К. На внешней границе использовалось условие третьего рода по теплообмену с паром натрия, имитирующее условия аварии с потерей расхода в реакторной установке с натриевым охлаждением. Высота топливного столба равна ~1 м. Мощность энерговыделения в топливе составляла 29.1 кВт. На рис. 7 представлено распределение материалов в начальный момент времени и в момент времени 15 с. На рисунках видно, что расплав оболочки стекает вниз и замерзает на холодной стенке. Уран, образующийся в результате диссоциации топлива, также стекает, одновременно взаимодействуя с материалом оболочки и образуя эвтектику. По результатам расчетов установлено также, что оболочка расплавляется примерно через 4 с, диссоциация начинается через 6 с, активное эвтектическое взаимодействие через 7 с. Топливный столб примерно через 15 с разрушен почти на 50% (рис. 7).

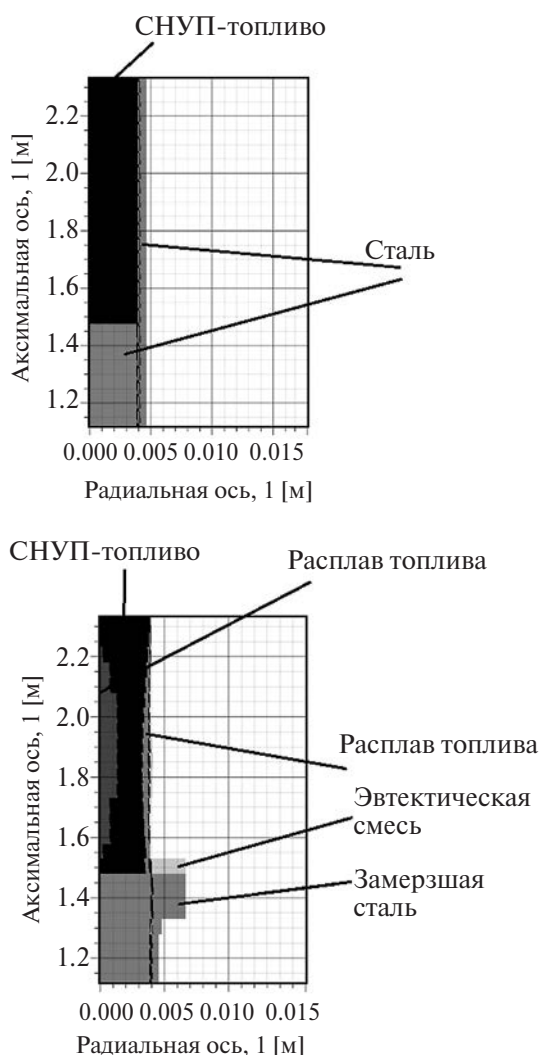


Рис. 7. Распределение материалов при термохимическом расплавлении ТВЭЛа: (а) – 0 с, начальное распределение; (б) – 15 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены модели разрушения ТВЭЛов с нитридным и оксидным топливом, реализованные в тяжелоаварийном модуле интегрального кода ЕВКЛИД/V2. Для оксидного топлива рассматривается только термическое разрушение, для нитридного – вместе с механизмом термического разрушения представлен также механизм термомеханического разрушения, обусловленный диссоциацией топлива и химическим взаимодействием продуктов диссоциации с оболочкой ТВЭЛа. Приведены результаты расчетов, демонстрирующие работоспособность предложенных моделей.

Исследование выполнено в рамках госконтракта от 04.04.2024 № Н.4о.241.19.24.1034 на выполнение научно-исследовательских работ по теме «Разработка интегрированных систем

кодов нового поколения для разработки и обоснования безопасности ядерных реакторов, проектирования атомных электростанций, создания технологий и объектов ядерного топливного цикла. Этап 2024–2025 годов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epstein M. The Growth and Decay of a Frozen Layer in Forced Flow // Int. J. Heat Mass Transfer. 1976. V. 19. P. 1281.
2. Epstein M., Hauser G.M. The Melting of Finite Steel Slabs in Flowing Nuclear Reactor Fuel // Nucl. Eng. Des. 1979. V. 52. P. 411.
3. Usov E.V., Butov A.A., Lezhnin S.I., Lobanov P.D. Solving the Stefan Problem in the Relation to Melting of Fuel Elements of Fast Nuclear Reactors // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. № 4. P. 545.
4. Bottoni M. Calculation of Temperature Distribution in a Melting Clad with the Pekeris–Slichter Series Expansion Method // Nucl. Eng. Des. 1977. V. 43. P. 249.
5. Vlasichev G.N. Numerical Simulation of the Motion and Solidification of Melted Fuel During a Serious Accident in a Fast Reactor // Atomic Energy. 2001. V. 90. № 5. P. 357.
6. Ishii M., Chen W.L., Grolmes M.A. Molten Clad Motion Model for Fast Reactor Loss-of-flow Accidents // Nucl. Sci. Eng. 1976. V. 60. № 4. P. 435.
7. Усов Э.В., Бутов А.А., Чухно В.И. и др. Моделирование плавления ТВЭЛа быстрого реактора и затвердевания образующегося расплава с помощью модуля SAFR/V1 интегрального кода ЕВКЛИД/V2 // Атомная энергия. 2018. Т. 124. №3. С. 123.
8. Усов Э.В., Бутов А.А., Чухно В.И. и др. Моделирование перемещения расплава по поверхности ТВЭЛа быстрого реактора при тяжелой аварии с помощью модуля SAFR/V1 интегрального кода ЕВКЛИД/V2 // Атомная энергия. 2018. Т. 124. № 4. С. 197.
9. Усов Э.В., Лобанов П.Д., Прибатурин Н.А. Развитие подходов к анализу движения расплава по поверхности тепловыделяющего элемента // Теплоэнергетика. 2021. № 4. С. 27.
10. Zhdanov V.S., Klimonov I.A., Lezhnin S.I. et. al. Computation-and-Experiment Study of Behavior of Molten Metal in Fuel Element and Fuel Assembly: Preliminary Experiments and Computational Models // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. № 2. P. 209.
11. Баттерворс Д., Хьюитт Г. Теплопередача в двухфазном потоке. М.: Энергия, 1980. 328 с.
12. Ганчев Б.Г. Охлаждение элементов ядерных реакторов стекающими пленками. М.: Энергоатомиздат, 1987. 192 с.
13. Усов Э.В., Бутов А.А., Чухно В.И. и др. Верификация на основе экспериментальных исследований модуля термического разрушения ТВЭЛа быстрого реактора SAFR/V1 интегрального кода ЕВКЛИД/V2 // Атомная энергия. 2018. Т. 124. № 5. С. 243.

14. Бутков А.А., Жданов В.С., Климонов И.А. и др. Верификация кода ЕВКЛИД/V2 на основе экспериментов с разрушением элементов активной зоны реактора с жидкометаллическим теплоносителем // Теплоэнергетика. 2019. № 5. С. 16.
15. Каплиенко А.В., Лемехов В.В., Черепнин Ю.С. Испытания ТВЭЛов с нитридным уран-плутониевым топливом в импульсном реакторе ИГР // Атомная энергия. 2023. Т.134. № 5–6. С. 207.
16. Усов Э.В., Чухно В.И., Кудашов И.Г., Сычева Т.В. Модель для расчета скорости диссоциации нитридного топлива при высоких температурах // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 238.
17. Усов Э.В., Чухно В.И., Климонов И.А. и др. Численное исследование термического разрушения ТВЭЛов с нитридным топливом с использованием тяжелоаварийного модуля интегрального кода ЕВКЛИД/V2 // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 898.
18. Lunev A.V., Mikhalechik V.V., Tenishev A.V., Baranov V.G. Kinetic and Microstructural Studies of Thermal Decomposition in Uranium Mononitride Compacts Subjected to Heating in High-purity Helium // J. Nucl. Mater. 2016. V. 475. P. 266.
19. Walter C.M., Kelman L.R. Penetration Rate Studies of Stainless Steel by Molten Uranium and Uranium-fissium Alloy // J. Nucl. Mater. 1962. V. 6. P. 281.
20. Walter C.M., Dickerman C.E. TREAT Study of the Penetration of Molten Uranium and U/5 wt% Fs Alloy Through Type 304 Stainless Steel // Nucl. Sci. Eng. 1964. V. 18. P. 518.
21. Walter C.M., Kelman L.R. The Interaction of Iron with Molten Uranium // J. Nucl. Mater. 1966. V. 20. P. 314.
22. Kurata M., Nakamura K., Ogata T. Thermodynamic Evaluation of the Quaternary U-Pu-Zr-Fe System -assessment of Cladding Temperature Limits of Metallic Fuel in a Fast Reactor // J. Nucl. Mater. 2001. V. 294. P. 123.
23. Gurvich L.V., Veitz I.V., Alcock C.B. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4 ed. V. 5. N.Y.: Hemisphere Publ. Co, 1989.

УДК 536.212.2, 536.2.083, 532.591, 539.893, 66-947.5

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ЭНЕРГИИ В НАНОПЛЕНКЕ НИКЕЛЯ ПОСЛЕ СВЕРХБЫСТРОГО НАГРЕВА ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

© 2024 г. С. А. Ромашевский^{1, *}, С. И. Ашитков¹, В. А. Хохлов², Н. А. Иногамов^{1, 2, 3}¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия² Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, Черноголовка, Россия³ Всероссийский НИИ автоматики им. Н.Л. Духова (Росатом), Москва, Россия

*E-mail: sa.romashevskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 10.06.2024 г.

После доработки 11.09.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Исследована динамика релаксации энергии в пленке никеля толщиной 73 нм, находящейся в сильнонеравновесном двухтемпературном состоянии, индуцированном воздействием фемтосекундного лазерного импульса. Выполнены экспериментальные измерения динамики изменения коэффициента отражения $\Delta R/R_0$ с фронтальной стороны нанопленки в оптической схеме «возбуждение—зондирование» с использованием методики фазочувствительного детектирования на длине волны 793 нм во временном диапазоне до 300 пс с временным разрешением 60 фс при максимально возможном неразрушающем поглощенном флюенсе $F_{\text{abs}} = 10.87$ мДж/см² нагревающего импульса с длиной волны 396 нм и длительностью 150 фс. Сигнал $\Delta R/R_0$ содержит информацию как о динамике тепловых процессов, так и о распространении пикосекундных акустических импульсов в нанопленке и в подложке. Продольная скорость звука в нанопленке составила 5.73 ± 0.16 нм/пс, сдвиг частоты при рассеянии Бриллюэна—Мандельштама в подложке — около 21.15 ГГц. Двухтемпературный гидродинамический расчет дает значения максимальной температуры электронов $T_e = 2.9$ кК и решетки $T_i = 1.1$ кК. Максимальные значения давления акустического импульса в нанопленке и в подложке составляют 6.8 и 1.2 ГПа соответственно. В литературе практически отсутствуют данные об исследованиях пикосекундной динамики тепловых и акустических процессов в нанопленках металлов при высоких начальных температурах электронной подсистемы, возбужденной в результате воздействия фемтосекундного лазерного импульса с плотностью потока энергии вблизи порога модификации (разрушения) материала.

DOI: 10.31857/S0040364424060126

ВВЕДЕНИЕ

Бесконтактные и неразрушающие оптические методы исследования тепловых и механических свойств с наномасштабным пространственным, а также фемто- и пикосекундным временным разрешением, особенно актуальны для тонкопленочных материалов на подложках, являющихся основой современной солнечной энергетики и электронной промышленности. Реализация подобных прецизионных измерений возможна с помощью фемтосекундных лазерных импульсов в схеме «возбуждение — зондирование», когда малые изменения оптических свойств (коэффициентов отражения $\Delta R/R_0$ и/или пропускания $\Delta T/T_0$) в материале, наведенные нагревающим импульсом, регистриру-

ются с помощью зондирующего импульса с применением методики фазочувствительного детектирования.

Релаксация энергии в тонких пленках Ni после сверхбыстрого нагрева с помощью фемтосекундных лазерных импульсов изучалась с целью выяснения фундаментальных законов взаимодействия электронной и фононной подсистем [1–5], а также исследования переноса тепла на наномасштабах [6, 7], при этом экспериментальные исследования проводились лишь при малых перегревах электронной подсистемы ($\Delta T_e \approx 10$ –100 К). Практически нет исследований для случая сильнонеравновесного состояния электронной и фононной подсистем [8, 9], когда в материале после полной релаксации

энергии (остывания) не происходит каких-либо повреждений [10–12], но перегрев электронной подсистемы достигает $\Delta T_e \approx 1\text{--}20$ кК, а решетка нагревается до температур, близких к температуре плавления T_m [13–15]. Другим важным аспектом сверхбыстрого нагрева материала является генерация пикосекундных акустических импульсов (или когерентных акустических фононов) в гигагерцовом–терагерцовом частотных диапазонах [16, 17]. С помощью этих импульсов (метода пикосекундной акустики [17]) возможно, например, обнаружить наличие скрытых интерфейсов и структур под оптически непрозрачными материалами (металлами) с микронным латеральным и наномасштабным разрешением по глубине [18, 19]. Для исследования оптически прозрачных сред с помощью акустических импульсов используется методика бриллюэновского рассеяния во временной области [20, 21], которая позволяет получить информацию об акустооптических свойствах исследуемого материала, наличии структурных неоднородностей с наноразмерным пространственным разрешением [22, 23]. Исследования в области генерации акустических импульсов и их регистрации при выходе на поверхность исследуемой тонкой (120–250 нм) пленки Ni, нанесенной на подложку, ранее проводились с помощью пико- [24, 25] и фемтосекундных лазерных импульсов [26–30] при относительно низких поглощенных флюенсах нагревающих импульсов в диапазоне $F_{\text{abs}} = 0.006\text{--}0.84$ мДж/см² [24–27] и 3.2 мДж/см² [29]. Отметим, что для металлических пленок рутения Ru (1.2–107 нм) и титана Ti (12–53 нм) на подложках исследования были проведены при F_{abs} от нескольких единиц до 13 мДж/см² [31, 32].

В настоящей работе сообщается об экспериментальном и теоретическом исследовании релаксации энергии в сильно возбужденной электронной подсистеме пленки Ni ($\Delta T_e = 2.6$ кК, $\Delta T_i = 825$ К) на стеклянной подложке после воздействия фемтосекундного лазерного импульса с неразрушающим поглощенным флюенсом $F_{\text{abs}} = 10.87$ мДж/см² (в отличие от работ [33, 34]) путем измерений малых изменений коэффициента отражения $\Delta R/R_0$ во временном интервале до 300 пс и с временным шагом 0.03–0.4 пс.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СХЕМЫ

Измерения временной динамики лазерно-индуцированного дифференциального коэффициента отражения ($\Delta R/R_0$, где $\Delta R = R - R_0$, а R и R_0 — индуцированный и исходный коэффициенты отражения) исследуемого образца вы-

полнялись в оптической схеме «возбуждение-зондирование». В качестве источника излучения использовалась титан-сапфировая фемтосекундная лазерная система, генерирующая импульсы длительностью 60 фс на центральной длине волны 793 нм с частотой 1 кГц.

В качестве образца использовалась поликристаллическая пленка Ni толщиной 73 ± 2 нм, нанесенная на стеклянную боросиликатную подложку толщиной 150 мкм методом магнетронного распыления в аргонной среде при давлении 5×10^{-2} Торр. Толщина пленки измерена с помощью атомно-силового микроскопа.

Исследуемый образец возбуждался нагревающим лазерным импульсом на длине волны 396 нм (вторая гармоника) длительностью 150 фс, сфокусированным под углом падения 45° в эллиптическое пятно размером 130×93 мкм² (по уровню 1/е). Зондирующий импульс, сфокусированный нормально к поверхности в пятно диаметром 15 мкм (по уровню 1/е) в центр пятна нагревающего импульса, зондировал образец с регулируемой задержкой по времени. Значения $\Delta R/R_0$ регистрировались методом фазочувствительного детектирования — падающее на образец и отраженное от образца излучение зондирующего импульса регистрировалось с помощью двух фотодиодов в балансном режиме, подключенных к синхронному усилителю SR830, измеряющему дифференциальный (разностный) сигнал на частоте следования нагревающих импульсов 500 Гц (после механического прерывателя) в частотной полосе 2.6 Гц. Минимальное регистрируемое изменение коэффициента отражения в схеме составило $\Delta R/R_0 \sim 5 \times 10^{-5}$. Сигнал $\Delta R/R_0$ регистрировался на основной длине волны излучения 793 нм импульсами длительностью 60 фс во временном диапазоне задержек между нагревающим и зондирующим импульсами от -3 до 300 пс с временным шагом от 30 до 400 фс [15]. Нагрев и зондирование (измерения $\Delta R/R_0$) осуществлялись на фронтальной (свободной) поверхности образца Ni–стекло при поглощенном флюенсе $F_{\text{abs}} = 10.87 \pm 0.22$ мДж/см², который для данного образца являлся максимально возможным неразрушающим флюенсом при частоте нагревающих импульсов 500 Гц. Таким образом, все изменения в образце были обратимы.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а представлена измеренная зависимость изменения коэффициента отражения $\Delta R/R_0$ от времени t в диапазоне от -3 до 300 пс на фронтальной стороне пленки Ni при поглощенном флюенсе нагревающего импульса $F_{\text{abs}} = 10.87$ мДж/см². Зависимость $\Delta R/R_0(t)$ яв-

ляется суперпозицией нескольких физических процессов, происходящих в результате сверхбыстрого нагрева электронной подсистемы приповерхностного слоя пленки Ni (толщина скин-слоя $\delta = \lambda/(4\pi k) = 12.3$ нм для $k = 2.5644$ при $\lambda = 396$ нм [35]) и последующей релаксации энергии.

Изменение регистрируемого коэффициента отражения $\Delta R/R_0$ связано с изменением комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого материала как вследствие изменения электронной T_e и ионной T_i температур в нанопленке Ni (термооптический эффект), так и за счет изменения плотности в результате возникновения напряжений (давлений) в нанопленке Ni и подложке при распространении в них акустического импульса (акустооптический эффект).

В первый момент времени после воздействия нагревающего импульса ($t > 0$) изменения коэффициента отражения $\Delta R/R_0$ положительные и достигают максимального значения $(\Delta R/R_0)_{\text{max}} = 1.19 \times 10^{-2} \pm 5.7 \times 10^{-4}$, время нарастания сигнала до максимума составляет 150 фс по уровню 10–90%. Далее $\Delta R/R_0$ уменьшается, через $t = 4.4$ пс после воздействия переходит в область отрицательных изменений $\Delta R/R_0$ и ко времени $t = 10$ пс достигает минимального значения $(\Delta R/R_0)_{\text{min}} = 4.77 \times 10^{-3} \pm 2.3 \times 10^{-4}$. Далее сигнал $\Delta R/R_0$ начинает восстановление (значения $\Delta R/R_0$ уменьшаются по модулю), темп которого, начиная с $t = 50$ пс, заметно замедляется. Также, начиная с $t = 10$ пс, на сигнале $\Delta R/R_0$ видны периодические изменения, связанные с одновременным распространением (туда–обратно) в нанопленке затухающего акустического эха и распространением в глубь подложки убегающих акустических импульсов с убывающей амплитудой. Акустические импульсы (эхо) на рис. 1а представлены последовательностью гауссово-образных сигналов с убывающей амплитудой в диапазоне 18–140 пс, а распространение акустических импульсов в подложке представлено синусоидальной зависимостью с постоянной амплитудой, которая отчетливо видна, начиная с $t = 110$ пс. Однако в действительности она начинается с момента входа максимума давления акустического импульса в подложку через границу пленка–подложка, т.е. начиная с $t \approx 13$ пс.

Акустические импульсы в пленке. На рис. 1б представлены изменения $\Delta R/R_0$ только от акустического эха на фронтальной поверхности пленки Ni после вычитания экспоненциального теплового фона и синусоидальных колебаний за счет бриллюэновского рассеяния в подложке. Экспоненциальный тепловой фон может быть представлен двухфазной экспоненциальной функцией, аппроксимирующей из-

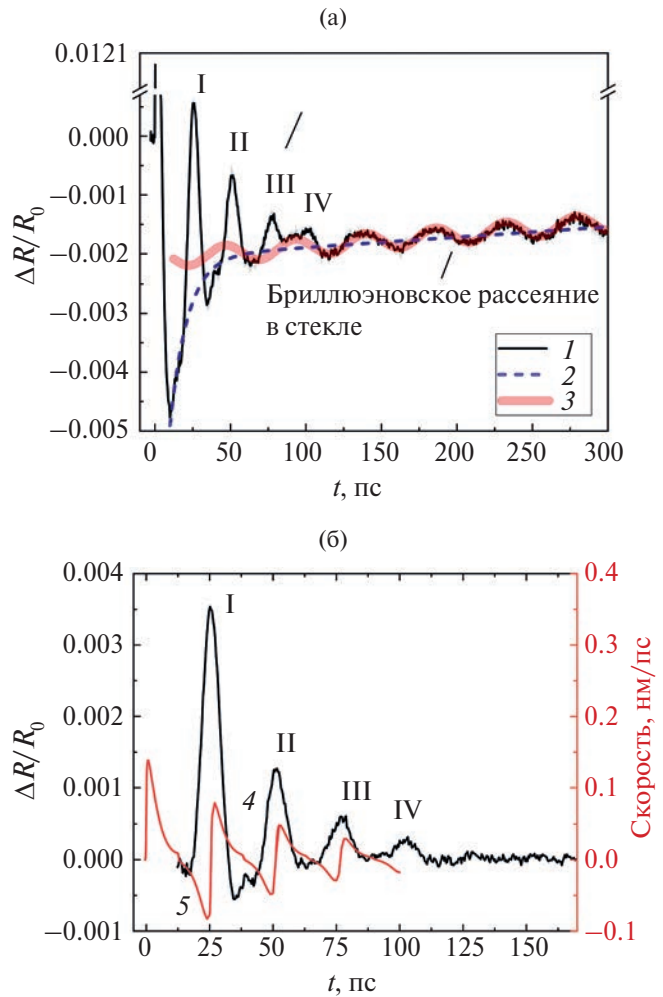


Рис. 1. Зависимость (а) изменения коэффициента отражения $\Delta R/R_0$ от времени t на фронтальной стороне Ni при $F_{\text{abs}} = 10.87$ мДж/см²: 1 – эксперимент, 2 – двухфазная экспоненциальная аппроксимация, 3 – синусоидальная функция; (б) – изменения $\Delta R/R_0$ от акустического эха (римские цифры) на фронтальной поверхности пленки Ni после вычитания экспоненциального теплового фона и синусоидальных колебаний (4), расчетный профиль скорости границы пленки никеля с воздухом из 2Т-ГД моделирования (5).

менение $\Delta R/R_0$ в диапазоне от –12 до 300 пс за счет диффузии тепла в пленке и ее остывания. На этом фоне присутствуют изменения $\Delta R/R_0$ за счет распространения акустических импульсов в нанопленке и подложке. Согласно данным на рис. 1, акустические импульсы, распространяющиеся в нанопленке (акустическое эхо), выходят на фронтальную поверхность с периодом $T = 2d_f/v_f = 25.6$ пс. При толщине пленки $d_f = 73 \pm 2$ нм измеренная продольная скорость звука для данного образца составляет $v_f = 5.73 \pm 0.16$ нм/пс (км/с), которая находится в согласии с измеренными скоростями в диапа-

зоне 5.5–5.85 нм/пс, полученными в [24–26, 28] для поликристаллических пленок Ni толщиной от 120 до 200 нм на диэлектрических подложках. Скорость звука в материале сильно зависит от структуры конкретного материала, которая в случае пленок определяется режимом напыления пленки на подложку (метод нанесения, температурный режим), а также толщиной напыляемой пленки (изменение размера зерен, неоднородность пленки). Поэтому справочные данные о скорости звука могут сильно расходиться с актуальными для конкретного материала. В этой связи возникает необходимость измерять скорость звука для каждого отдельного образца. Например, для пленочных образцов поликристаллического никеля толщиной 510, 720 и 1060 нм, полученных при аналогичных условиях магнетронного напыления, что и пленка толщиной 73 нм, измеренная в данной работе продольная скорость звука составила 5.18–5.23 нм/пс, что ниже значения 5.73 нм/пс на 10%. Таким образом, использование метода пикосекундной акустики актуально для определения продольной скорости звука в тонких и толстых пленках [36, 37], толщины которых заранее определены. Более того, в работе [32] было продемонстрировано, что для пленок рутения на стекле толщиной от 1.2 до 107 нм скорость акустической волны с центральной спектральной частотой от 130 до 750 ГГц имела сильную нелинейную зависимость от толщины (частоты) и изменялась в диапазоне от 1.56 до 6.03 нм/пс.

Согласно рис. 1б, также наблюдается уменьшение амплитуды каждого последующего акустического эха. Из теории акустического расщепления следует, что амплитудное значение коэффициента отражения и пропускания на границе Ni–стекло составляет $R_{fs} = -0.6$ и $T_{fs} = 0.4$, а импеданс никеля в 4 раза выше импеданса стекла:

$$R_{fs} = (v_s \rho_s - v_f \rho_f) / (v_s \rho_s + v_f \rho_f).$$

Для расчета использовались данные: $v_f = 5.73$ нм/пс, $\rho_f = 8900$ кг/м³, $v_s = 5.63$ нм/пс, $\rho_s = 2230$ кг/м³ (значения скорости звука взяты из эксперимента, импедансы стекла и пленки равны $v_s \rho_s = 1.255 \times 10^7$ и $v_f \rho_f = 5.1 \times 10^7$ кг/(м² с)).

Однако из экспериментальных данных (рис. 1б) следует, что отношение амплитуд последующего акустического эха ($n + 1$) к предыдущему n ниже расчетного значения $R_{fs} = -0.6$. Более того, наблюдается рост амплитуды: так, например, при амплитуде первого эха $A_1 = 1$ отношение $A_2/A_1 = 0.37$, $A_3/A_2 = 0.41$, $A_4/A_3 = 0.5$. Если бы измеренное значение коэффициента отражения было выше расчетного 0.6, это означало бы уменьшение импеданса на границе Ni–стекло, например, в результате деламации плен-

ки Ni. В данном случае коэффициент отражения меньше расчетного, особенно для первого и второго эха. Вероятно, уменьшение коэффициента отражения может быть связано с усиленным поглощением акустического импульса при распространении в сильно нагретом материале (Ni), который прогревается до 1115 К в начальный момент времени и ко времени 50 и 75 пс остывает лишь до 710 и 677 К соответственно (расчет с помощью двухтемпературного гидродинамического кода). Помимо затухания акустического импульса в пленке по мере распространения и потерь на интерфейсе, на уменьшение амплитуды также может влиять дисперсия. Например, для пленок Ni толщиной 510 и 720 нм увеличение длительности второго эха составило в обоих случаях ~40% в аналогичном эксперименте. Однако в случае пленки толщиной 73 нм дисперсией можно пренебречь, поскольку акустический импульс проходит в пленке вместо 1020 и 1440 нм на порядок меньшее расстояние – 146 нм. Отметим, что при $F_{abs} \approx 0.01$ мДж/см² экспериментальное соотношение амплитуд первого и второго эха для образцов Ni толщиной 120 нм на кварце, а также 129 нм и 200 нм на кремнии совпало с расчетными значениями 0.66 и 0.42 для кварца и кремния соответственно [24–26].

Акустические импульсы в подложке. Регистрация акустического импульса, распространяющегося в глубь подложки, осуществляется благодаря интерференции зондирующего излучения, отраженного от нескольких неподвижных интерфейсов (воздух–пленка, пленка–подложка) и одного подвижного, которым и является убегающий акустический импульс, прошедший через интерфейс и индуцирующий локальное изменение оптических свойств [20]. Данное явление относят к бриллюэновскому рассеянию во временной области, поскольку в подложке происходит бриллюэновское рассеяние оптического зондирующего излучения (фотонов) на когерентных акустических фонах [20, 21].

В данном случае направление акустического импульса совпадает с направлением падающего зондирующего излучения, поэтому отраженный оптический импульс должен иметь стоксов сдвиг по частоте f_{BS} . Бриллюэновское рассеяние характеризуется частотным сдвигом в гигагерцовой области частот. Для кремния сдвиг по частоте составляет $f_{BS} = 70$ –80 ГГц (в зависимости от ориентации) [21], для стекол $f_{BS} = 20$ –25 ГГц [20].

Частота синусоидальных осцилляций, определенная методом Фурье-преобразования по экспериментальным данным (рис. 1а), составляет $f_{BS} = 21.19$ ГГц (период – 46.95 пс), наложенная модельная синусоидальная функция имеет ча-

стоту $f_{BS} = 21.28$ ГГц, что находится в согласии с бриллюэновской частотой в стекле на длине волны 793 нм [22]. Отметим, что полная амплитуда синусоидального сигнала от акустической волны в подложке, регистрируемого через толщину пленки Ni в 73 нм, составляет $\Delta R/R_0 = 2.8 \times 10^{-4}$ (рис. 1а). При нормальном падении зондирующего излучения частота синусоидальных колебаний f_{BS} изменения коэффициента отражения $\Delta R/R_0$ определяется скоростью звука в подложке v_s , показателем преломления подложки $n(\lambda)$ и длиной волны зондирующего излучения λ_{pr} ($f_{BS} = 2n_s v_s / \lambda_{pr}$). Таким образом, при показателе преломления $n(\lambda) = 1.5$ на длине волны $\lambda_{pr} = 793$ нм при $f_{BS} = 21.19$ – 21.28 ГГц скорость звука в стекле составляет $v_s = 5.6$ – 5.63 нм/с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для численного моделирования описанных выше процессов был использован двухтемпературный гидродинамический (2Т-ГД) код [38, 39] с учетом упругости (эффекты пластичности не учитывались ввиду относительно малых амплитуд давления [40]). Двухтемпературное уравнение термодинамического состояния никеля и коэффициент теплопроводности брались согласно работе [41]. Максимальная электронная температура на двухтемпературной стадии в конце действия нагревающего импульса достигает $T_e = 2860$ К. По мере передачи энергии в ионную подсистему температура решетки возрастает и достигает максимального значения $T_i = 1115$ К примерно через 1 пс (температура плавления никеля $T_m = 1726$ К). Результаты расчета для мгновенного распределения полного давления P_{xx} представлены на рис. 2 для моментов времени $t = 0.6, 2, 6, 10$ и 15 пс после воздействия нагревающего импульса.

На рис. 2 показано, во-первых, каким образом формируется первое отражение волны сжатия в никеле от интерфейса Ni–стекло. Во-вторых, продемонстрировано формирование акустической волны, проходящей через границу раздела в подложку. Акустическая волна в никеле состоит из волны сжатия и следующей за ней волны разрежения (рис. 2 при $t = 6$ пс). Такая форма характерна для «толстых» пленок или объемных образцов, в которых толщина слоя прогрева лазерным импульсом меньше толщины пленки. Акустическая волна, проходящая в стекло, аналогично состоит из участков положительного и отрицательного давлений (рис. 2, $t = 15$ пс), что обусловлено составным характером акустической волны в пленке (последовательность участков сжатия и разрежения). Максимальные значения давления акустического импульса в пленке и подложке составляют 6.8 и 1.2 ГПа соответственно. Как

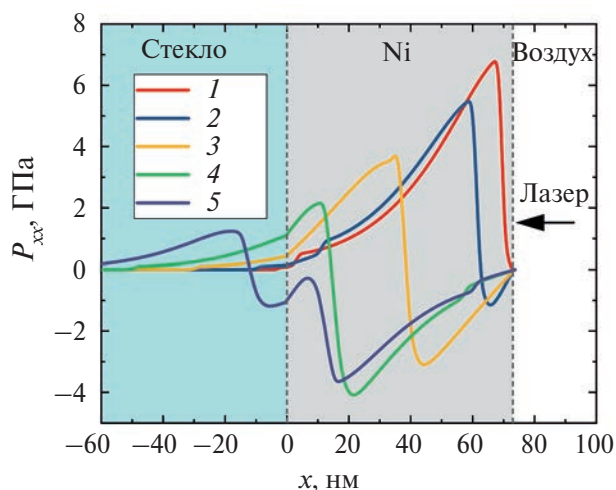


Рис. 2. Мгновенное распределение полного давления P_{xx} в пленке никеля и в стекле в различные моменты времени: 1 – $t = 0.6$ пс, 2 – 2, 3 – 6, 4 – 10, 5 – 15.

было указано ранее, из-за различия акустических импедансов стекла и никеля в подложку проходит последовательность затухающих импульсов с периодом, определяемым отношением двойной толщины пленки к скорости звука в ней. Амплитуда первой волны сжатия достигает 1.2 ГПа, а амплитуда каждой последующей волны уменьшается примерно на 60%. На рис. 1б расчетный профиль скорости границы пленки никеля с воздухом (фронтальной поверхности) совмещен с изменениями коэффициента отражения $\Delta R/R_0$, происходящими за счет выхода на поверхность акустического импульса (эха).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально и теоретически исследована динамика релаксация энергии для образца пленки никеля толщиной 73 нм на диэлектрической подложке при фронтальном воздействии фемтосекундным лазерным импульсом с максимально возможным неразрушающим поглощенным флюенсом $F_{abs} = 10.87$ мДж/см². Двухтемпературный гидродинамический расчет дает значения максимальной температуры электронов и решетки 2860 К и 1115 К через 0.1 и 1 пс после воздействия соответственно, а также значения максимальных давлений акустического импульса в нанопленке и подложке – 6.8 и 1.2 ГПа соответственно. Временная динамика изменения коэффициента отражения $\Delta R/R_0$, измеренная с фронтальной стороны нанопленки во временном интервале до 300 пс, проанализирована на предмет распространения пикосекундных акустических импульсов в сильно нагретых нанопленке и подложке. Продол-

ная скорость звука в нанопленке составила 5.73 ± 0.16 нм/пс, сдвиг частоты при рассеянии Бриллюэна—Мандельштама в подложке — около 21.15 ГГц. В опубликованной литературе практически отсутствуют исследования пикосекундной динамики тепловых и акустических процессов в нанопленках металлов, находящихся в сильно-неравновесном двухтемпературном состоянии, инициированном воздействием фемтосекундного лазерного импульса с плотностью потока энергии вблизи порога модификации (разрушения) материала.

Экспериментальные исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ОИВТ РАН № 075-00270-24-00). Моделирование проведено при финансовой поддержке ГЗ ИТФ им. Ландау (FFWR-2024-0013, Нелинейные режимы взаимодействия вещества и излучения, 124041900014-8). Данная работа была выполнена на оборудовании ЦКП «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hohlfeld J., Wellershoff S.-S., Güdde J., Conrad U., Jähne V., Matthias E.* Electron and Lattice Dynamics Following Optical Excitation of Metals // *Chem. Phys.* 2000. V. 251. № 1—3. P. 237.
2. *Caffrey A., Hopkins P., Klopff J., Norris P.* Thin Film Non-noble Transition Metal Thermophysical Properties // *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* 2005. V. 9. № 4. P. 365.
3. *Hopkins P.E., Klopff J.M., Norris P.M.* Influence of Interband Transitions on Electron-Phonon Coupling Measurements in Ni Films // *Appl. Opt.* 2007. V. 46. № 11. P. 2076.
4. *Lin Z., Zhigilei L.V., Celli V.* Electron-Phonon Coupling and Electron Heat Capacity of Metals under Conditions of Strong Electron-Phonon Nonequilibrium // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. № 7. 075133.
5. *Medvedev N., Milov I.* Electron-Phonon Coupling in Metals at High Electronic Temperatures // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. № 6. 064302.
6. *Paddock C.A., Eesley G.L.* Transient Thermoreflectance from Thin Metal Films // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. № 1. P. 285.
7. *Clemens B.M., Eesley G.L., Paddock C.A.* Time-resolved Thermal Transport in Compositionally Modulated Metal Films // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 3. P. 1085.
8. *Tsibidis G.D.* Ultrafast Dynamics of Non-equilibrium Electrons and Strain Generation Under Femtosecond Laser Irradiation of Nickel // *Appl. Phys. A.* 2018. V. 124. № 4. P. 311.
9. *Genieys T., Petrakakis M.N., Tsibidis G.D., Sentis M., Utéza O.* Unravelling Ultrashort Laser Excitation of Nickel at 800 nm Wavelength // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. V. 54. № 49. 495302.
10. *Wellershoff S.-S., Hohlfeld J., Güdde J., Matthias E.* The Role of Electron-Phonon Coupling in Femtosecond Laser Damage of Metals // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1999. V. 69. № 7. P. S99.
11. *Engel R.Y., Alexander O., Atak K. et al.* Electron Population Dynamics in Resonant Non-linear x-ray Absorption in Nickel at a Free-electron Laser // *Struct. Dyn.* 2023. V. 10. 054501.
12. *Chang H.-T., Guggenmos A., Cushing S.K. et al.* Electron Thermalization and Relaxation in Laser-heated Nickel by Few-femtosecond Core-level Transient Absorption Spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. 064305.
13. *Иногамов Н.А., Хохлов В.А., Ромашевский С.А., Петров Ю.В., Жаховский В.В., Ашитков С.И.* Определение важнейших параметров металла, облученного ультракоротким лазерным импульсом // *Письма в ЖЭТФ.* 2023. Т. 117. № 2. С. 107.
14. *Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Комаров П.С., Петров Ю.В., Ромашевский С.А., Ситников Д.С., Струлева Е.В., Хохлов В.А.* Сверхбыстрый перенос энергии в металлах в сильно неравновесном состоянии, индуцируемом фемтосекундными лазерными импульсами субтераваттной интенсивности // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 2. С. 218.
15. *Иногамов Н.А., Хохлов В.А., Ромашевский С.А., Петров Ю.В., Овчинников М.А., Ашитков С.И.* Сильное возбуждение электронной подсистемы золота ультракоротким лазерным импульсом и процессы релаксации около температуры плавления // *ЖЭТФ.* 2024. Т. 165. № 2. С. 165.
16. *Matsuda O., Larciprete M.C., Li Voti R., Wright O.B.* Fundamentals of Picosecond Laser Ultrasonics // *Ultrasonics.* 2015. V. 56. P. 3.
17. *Thomsen C., Strait J., Vardeny Z., Maris H.J., Tauc J., Hauser J.J.* Coherent Phonon Generation and Detection by Picosecond Light Pulses // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. № 10. P. 989.
18. *Edward S., Zhang H., Setija I., Verrina V., Antoncetti A., Witte S., Planken P.* Detection of Hidden Gratings through Multilayer Nanostructures Using Light and Sound // *Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 14. № 1. 014015.
19. *Zhang H., Antoncetti A., Edward S., Setija I., Planken P., Witte S.* Unraveling Phononic, Optoacoustic, and Mechanical Properties of Metals with Light-Driven Hypersound // *Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 13. № 1. 014010.
20. *Thomsen C., Grahn H.T., Maris H.J., Tauc J.* Picosecond Interferometric Technique for Study of Phonons in the Brillouin Frequency Range // *Opt. Commun.* 1986. V. 60. № 1—2. P. 55.
21. *Gusev V.E., Ruello P.* Advances in Applications of Time-domain Brillouin Scattering for Nanoscale Imaging // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. № 3. 031101.
22. *Devos A., Côte R.* Strong Oscillations Detected by Picosecond Ultrasonics in Silicon: Evidence for an Electronic-structure Effect // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. № 12. 125208.

23. Greener J.D.G., de Lima Savi E., Akimov A.V., Rätz S., Kudrynskiy Z., Kovalyuk Z.D., Chigarev N., Kent A., Patané A., Gusev V. High-frequency Elastic Coupling at the Interface of van der Waals Nanolayers Imaged by Picosecond Ultrasonics // *ACS Nano*. 2019. V. 13. № 10. P. 11530.
24. Thomsen C., Grahn H.T., Maris H.J., Tauc J. Surface Generation and Detection of Phonons by Picosecond Light Pulses // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. № 6. P. 4129.
25. Eesley G.L., Clemens B.M., Paddock C.A. Generation and Detection of Picosecond Acoustic Pulses in Thin Metal Films // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 50. № 12. P. 717.
26. Saito T., Matsuda O., Wright O.B. Picosecond Acoustic Phonon Pulse Generation in Nickel and Chromium // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. № 20. P. 1.
27. Kim J.-W., Vomir M., Bigot J.-Y. Ultrafast Magnetoacoustics in Nickel Films // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. № 16. 166601.
28. Edward S., Zhang H., Witte S., Planken P.C.M. Laser-induced Ultrasonics for Detection of Low-amplitude Grating Through Metal Layers with Finite Roughness // *Opt. Express*. 2020. V. 28. № 16. P. 23374.
29. Persson A.I.H., Enquist H., Jurgilaitis A., Andreasson B.P., Larsson J. Real-Time Observation of Coherent Acoustic Phonons Generated by an Acoustically Mismatched Optoacoustic Transducer Using X-Ray Diffraction // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. 185308.
30. Crimmins T.F., Maznev A.A., Nelson K.A. Transient Grating Measurements of Picosecond Acoustic Pulses in Metal Films // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. № 9. P. 1344.
31. Tzianaki E., Bakarezos M., Tsibidis G.D., Orphanos Y., Loukakos P.A., Kosmidis C., Patsalas P., Tatarakis M., Papadogiannis N.A. High Acoustic Strains in Si Through Ultrafast Laser Excitation of Ti Thin-film Transducers // *Opt. Express*. 2015. V. 23. № 13. P. 17191.
32. De Haan G., van den Hooven T.J., Planken P.C.M. Ultrafast Laser-induced Strain Waves in Thin Ruthenium Layers // *Opt. Express*. 2021. V. 29. № 20. P. 32051.
33. Ашитков С.И., Комаров П.С., Струлева Е.В., Агранат М.Б. Сопротивление деформированию титана вблизи теоретического предела прочности // *ТВТ*. 2018. Т. 56. № 6. С. 897.
34. Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Термомеханическая абляция титана при фемтосекундном лазерном воздействии // *ТВТ*. 2019. Т. 57. № 4. С. 529.
35. Johnson P., Christy R. Optical Constants of Transition Metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 9. № 12. P. 5056.
36. Danilov E.A., Uryupin S.A. Generation and Detection of Sound at the Effect of Femtosecond Pulses on a Metal Film on a Dielectric Substrate // *J. Appl. Phys.* 2023. V. 133. 203101.
37. Danilov E.A., Uryupin S.A. Influence of Inhomogeneous Temperature and Field Distribution on Sound Generation and Its Effect on Reflectivity of a Thin Film Heated by a Femtosecond Pulse // *J. Appl. Phys.* 2024. V. 136. 015304.
38. Анисимов С.И., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Мигдал К.П., Петров Ю.В., Хохлов В.А. Физика высоких плотностей энергии и лазерные технологии // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 156. № 4. С. 806.
39. 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. 054109.
40. Жаховский В.В., Иногамов Н.А. Упруго-пластические явления в ультракоротких ударных волнах // *Письма в ЖЭТФ*. 2010. Т. 92. № 8. С. 574.
41. Inogamov N.A., Petrov Y.V., Zhakhovsky V.V., Khokhlov V.A., Demaske B.J., Ashitkov S.I., Khishchenko K.V., Migdal K.P., Agranat M.B., Anisimov S.I., Fortov V.E. Two-temperature Thermodynamic and Kinetic Properties of Transition Metals Irradiated by Femtosecond Lasers // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1464. P. 593.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА В ПРИБЛИЖЕНИИ ПОЛНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

© 2024 г. А. З. Жук, П. П. Иванов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: peterivanov1248@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Рассмотрены изобарно-изотермические процессы в топливном элементе с внутренней конверсией метана при использовании приращений термодинамических потенциалов — энтальпии и энергии Гиббса — в термодинамическом цикле с полным преобразованием в однонаправленных реакциях. Этот подход представляется наиболее простым для определения термодинамического или идеального термического КПД электрохимической реакции, он легко объясняет встречающиеся в литературе парадоксальные ситуации с КПД больше единицы. Показано, что твердооксидный топливный элемент на метане является примером устройства со сложным процессом, когда возникает необходимость идентификации электрохимической ступени для определения термодинамического КПД. В этом случае дополнительно можно определить идеальный электрический КПД в качестве критерия термодинамической эффективности прямого преобразования химической энергии метана в электричество. Данный критерий позволяет довольно объективно оценить термодинамическую эффективность топливного элемента с конверсией метана без рассмотрения всей энергетической установки с регенеративным подогревом топлива и окислителя и с блоком утилизации тепла. На примере исследования зависимости идеального электрического КПД топливного элемента на метане и воздухе от коэффициента избытка окислителя показана обязательность отделения этапа смешения топлива и окислителя от собственно электрохимической стадии для корректного термодинамического анализа многоступенчатого процесса в топливном элементе.

DOI: 10.31857/S0040364424060138

ВВЕДЕНИЕ

В работе рассмотрен термодинамический цикл топливного элемента с целью определения идеального термического КПД цикла через термодинамические потенциалы рабочих тел. Термодинамический цикл в строгом определении — это замкнутая цепочка термодинамических процессов, в конце которой рабочее тело возвращается к начальным параметрам. Этому определению соответствуют, например, циклы Ренкина и Стирлинга. То же самое можно сказать о цикле Брайтона с экзотичными рабочими телами, например с CO_2 .

Чаще всего расчетный инструментальный цикл Брайтона применяется к газотурбинной установке, хотя процесс в ней не является замкнутым, следовательно, не является циклом. Чтобы слегка сгладить неловкость от такого несоответствия, иногда употребляются выражения «разомкнутый» или «открытый» термодинамический цикл.

Это похоже на «красную синьку», но в практическом плане трагедии нет, потому что основная масса рабочего тела — воздуха — берется из атмосферы и туда же возвращается. То обстоятельство, что термин «термодинамический цикл» без комментариев применяется к рассмотрению газотурбинной установки, реактивного двигателя и других подобных устройств преобразования энергии, дает право применять его и для рассмотрения топливного элемента, в котором в пределе может происходить один единственный процесс прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Так, под термодинамическим циклом можно понимать цепочку точек, между которыми рабочее тело становится объектом некоторого термодинамического процесса. Совпадение начальной и конечной точек цепочки не обязательно, так как рассматриваются разомкнутые циклы (цепочки). Например, цикл Брайтона для газотурбинной установки состоит из ше-

сти точек, между которыми протекают пять термодинамических процессов: изоэнтропическое сжатие в компрессоре, изобарический подогрев воздуха, изобарическое горение впрыснутого топлива, изоэнтропическое расширение продуктов сгорания в турбине и изобарическое охлаждение продуктов сгорания. Преобразование энергии в цикле Брайтона количественно выражается разностью значений термодинамического потенциала – энтальпии – при переходе от одной точки цикла к другой. Во время расчета при переходах надо следить за постоянством параметров рабочего тела – давления или энтропии.

С точки зрения термодинамики топливный элемент (FC на рис. 1) в простейшем случае представляет собой устройство, где происходит единственный термодинамический процесс – электрохимическая реакция окисления топлива в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). Термодинамический цикл состоит из двух точек: входа $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ и выхода H_2O . Преобразование химической энергии топлива определяется приращением энтальпии ΔH при переходе от точки входа к точке выхода. Это – тепловой (энтальпийный) эффект, или энтальпия электрохимической реакции. Приращение другого термодинамического потенциала, энергии Гиббса ΔG , в этих условиях равно (с обратным знаком) максимальной работе, в данном случае в виде электрической энергии, которая может быть получена в системе при обратимом протекании химической реакции. В теплотехнике отношение максимальной работы к энтальпии реакции называется идеальным термическим КПД:

$$\eta_T = \Delta G / \Delta H. \tag{1}$$

В литературе по электрохимии он называется термодинамическим КПД.

Расчет термодинамического КПД топливного элемента проще по сравнению с соответствующим расчетом для цикла Брайтона – здесь

Таблица 1. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 1, умноженные на расход (упрощенный вариант)

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
H_2	0.002016	–30.45	8.463
0.5O_2	0.016	–26.21	4.338
H_2O	0.01801	–285.1	–229

Таблица 2. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и термодинамический КПД цикла

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
I	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	0.01802	–56.66	12.8			
II	H_2O	0.01801	–285.1	–229	–228.5	–241.8	$\eta_T = 0.94$



Рис. 1. Топливный элемент.

постоянство давления и температуры соблюдается по определению. Для примера рассмотрим стандартную электрохимическую реакцию в изобарно-изотермических условиях при $p = 1$ атм и $T = 298$ К:



Для трех рабочих тел в уравнении (2), обозначенных на рис. 1, в табл. 1 приведены расход и энергия Гиббса и энтальпия, умноженные на расход. Расход 1 моль/с выбран для водорода. Остальные мольные расходы равны стехиометрическим коэффициентам уравнения (2). В расчетах использованы свойства индивидуальных веществ из базы данных ИВТАНТЕРМО [1].

Тривиальный двухточечный разомкнутый термодинамический цикл, совершаемый рабочими телами в данном случае, представлен в табл. 2. В следующих колонках приведены суммарные потенциалы, которые получаются алгебраическим сложением потенциалов участвующих рабочих тел, и их приращения при переходе от одной точки цикла к другой.

Значение КПД (табл. 2), вычисленное по формуле (1), совпадает с приведенным в [2, 3] для соответствующей реакции.

Алгоритм, по которому вычислен термодинамический КПД водородно-кислородного топливного элемента, представляет собой приложение общего метода исследования термодинамического цикла энергетической установки к топливному элементу. Данный алгоритм состоит из следующих операций:

- идентификация цикла, разбиение многоступенчатого процесса на отдельные термодинамические процессы между точками цикла;
- расчет термодинамических потенциалов рабочих тел в точках цикла;
- определение приращений термодинамических потенциалов между точками цикла, т.е. в отдельных термодинамических процессах;
- определение характеристик термодинамического цикла с использованием приращений потенциалов.

Приращения энтальпии имеют простой физический смысл — отдача (знак «минус») или поглощение (знак «плюс») энергии рабочим телом. Сумма всех приращений — это теплотворная способность топлива, поступающего в установку. Если в расчетах использовать потенциалы, умноженные на расход рабочего тела (что является весьма полезным приемом), сумма приращений представляет собой тепловую мощность установки.

В отличие от большинства работ по термодинамике топливного элемента [2–5], использованный алгоритм оперирует только потенциалами рабочих тел — функцией Гиббса и энтальпией. Такие параметры, как энтропия и парциальные давления, используются только во внутренних процедурах по расчету потенциалов.

Цель данной работы — исследование изобарно-изотермического электрохимического процесса и его термодинамического КПД (1).

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ КПД ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

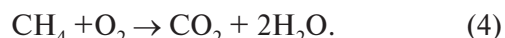
В [2, 3] рядом с уравнением реакции окисления водорода стоит реакция окисления углерода



с термодинамическим КПД 1.24. В теплотехнике, да и вообще по смыслу этого термина, КПД не может быть больше единицы. Следует разобраться с этим случаем. Табл. 3, 4 построены по аналогии с табл. 1, 2. В ИВТАНТЕРМО углерод присутствует в двух видах: в твердом и газообразном. В табл. 3 термодинамические циклы построены для обоих видов. Для твердого углерода с кислородом формула (1) для КПД действительно дает величину больше единицы, в то время как КПД реакции окисления газообразного углерода меньше единицы.

Для объяснения этой ситуации делаем предположение, что термодинамический цикл окисления твердого углерода до монооксида состоит не из двух точек, а из трех с двумя процессами: испарением и собственно электрохимической реакцией. Этот двухступенчатый цикл приведен в табл. 4. Термодинамический КПД электрохимической части цикла равен 0.977, а КПД 1.24 получается от суммарной двухступенчатой реакции, и для нее определение КПД (вернее псевдо-КПД η_Σ) по формуле (1) не имеет физического смысла. Таким образом, сложный процесс, не имеющий физического смысла, раскладывается на два процесса, имеющих понятный физический смысл.

В книге [3] есть еще одна реакция с КПД, равным единице:



По аналогии с табл. 1, 2 построены табл. 5, 6. При температуре 298 К (как в [3]) КПД действительно получается равным единице (приблизительно). При 1073 К (эта температура входит в диапазон, представляющий интерес в связи с твердооксидными топливными элементами при внутренней конверсии метана), согласно табл. 6, термодинамический КПД реакции заметно больше единицы, что говорит о том, что это — КПД суммарной реакции, в которой только одна ступень является электрохимической реакцией.

Таблица 3. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 1, умноженные на расход (вариант 2)

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
С(графит)	0.01201	– 0.6611	1.049
С (пар)	0.01201	670.3	717.7
0.5O_2	0.016	–26.21	4.338
CO	0.02801	–164	–105.1

Таблица 4. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и КПД цикла

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
С (графит) + $0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$							
I	С(графит) + 0.5O_2	0.02801	–26.87	5.387			
II	CO	0.02801	–164	–105.1	–137.1	–110.5	$\eta_\Sigma = 1.24$
С (пар) + $0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$							
I	С(пар) + 0.5O_2	0.02801	644.1	722.1			
II	CO	0.02801	–164	–105.1	–808.1	–827.2	$\eta_T = 0.977$
С (графит) \rightarrow С (пар) С (пар) + $0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$							
I	С(графит) + 0.5O_2	0.02801	–26.87	5.387			
II	С(пар) + 0.5O_2	0.02801	644.1	722.1	671	716.7	
III	CO	0.02801	–164	–105.1	–808.1	–827.2	$\eta_T = 0.977$
Σ					–137.1	–110.5	$\eta_\Sigma = 1.24$

При хрестоматийном изложении термодинамики топливных элементов [2, 4] ситуация с $\eta_T > 1$ (вернее с $\eta_\Sigma > 1$) считается вполне нормальной, если она сопровождается притоком тепла. Собственно говоря, это и есть признание того факта, что речь идет о более сложном, разомкнутом термодинамическом цикле, который надо идентифицировать путем более детального анализа рабочего процесса с дополнительной регенерацией тепла, когда электрохимический процесс и конверсия метана совмещены в одной активной зоне [6]. В любом случае для корректного термодинамического анализа необходимо выделить электрохимическую ступень в сложном процессе, аналогично тому, как это было сделано для реакции (3).

Корректное с точки зрения термодинамики рассмотрение реакции (4) проведено в следующем разделе.

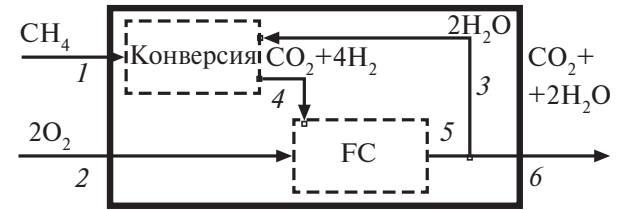


Рис. 2. Расчетная схема топливного элемента с внутренней конверсией метана.

Таблица 5. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 1, умноженные на расход (вариант 3)

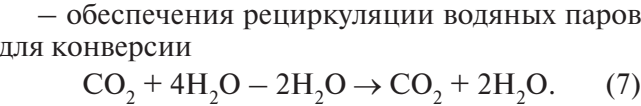
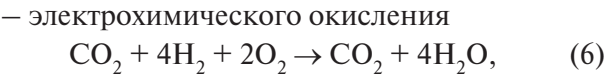
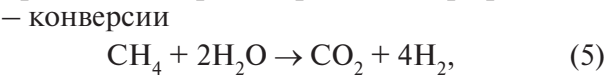
Рабочие тела	<i>m</i> , кг/с	<i>g</i> , кВт	<i>h</i> , кВт
<i>T</i> = 298 К			
CH ₄	0.01604	−112.1	−56.62
2O ₂	0.064	−104.9	17.35
CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1022	−841.8
<i>T</i> = 1073 К			
CH ₄	0.01604	−284.5	−12.4
2O ₂	0.064	−459.9	67.89
CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1562	−746.1

Таблица 6. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и псевдо-КПД η_Σ для топливного элемента на метане

Точки цикла	Рабочие тела	<i>m</i> , кг/с	<i>g</i> , кВт	<i>h</i> , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
<i>T</i> = 298 К							
I	2O ₂ + CH ₄	0.08004	−216.9	−39.26			
II	CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1022	−841.8	−805.3	−802.5	$\eta_\Sigma = 1.00$
<i>T</i> = 1073 К							
I	2O ₂ + CH ₄	0.08004	−744.4	55.49			
II	CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1562	−746.1	−817.5	−801.6	$\eta_\Sigma = 1.02$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА
С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА

Процесс электрохимического окисления метана в твердооксидном топливном элементе с внутренней конверсией протекает в три реакции:



Расчетная схема топливного элемента с внутренней конверсией метана приведена на рис. 2. Эта схема имеет два входа (для метана 1 и кислорода 2) и один выход (для продуктов сгорания метана 6: смесь CO₂ и H₂O). Внутри схемы, очерченной сплошными линиями, обозначены два пунктирных прямоугольника, соответствующие процессу конверсии (5) и электрохимическому процессу (6). Позиция 3 – рециркуляция водяного пара для конверсии метана, 4 – продукты конверсии. Позиция 5 – продукты электрохимической реакции, 6 – то же после отделения части водяного пара на рециркуляцию.

Схема, показанная на рис. 2, является упрощенной. В ней отсутствует система подготовки топлива и окислителя – приведение их к рабочим параметрам рассматриваемых процессов (1073 К и 1 атм) за счет регенерации тепла выходной смеси 6 и системы утилизации сбрасываемого тепла. Отдельное рассмотрение термодинамики топливного элемента имеет целью определение эффективности прямого преобразования химической энергии топлива в электричество и демонстрацию преимущества топливного элемента с внутренней конверсией метана.

Для шести рабочих тел, обозначенных на рис. 2, в табл. 7 приведены расход и термодинамические потенциалы, умноженные на расход. Расход в 1 моль/с выбран для метана. Остальные расходы соответствуют стехиометрическим коэф-

фициентам в реакциях конверсии и окисления. В расчетах использованы свойства индивидуальных веществ из базы данных ИВАНТЕРМО [1].

Рабочие тела, проходя через топливный элемент (рис. 2), совершают разомкнутый термодинамический цикл. Точки этого цикла (четыре) представлены в табл. 8, где приведены суммарные потенциалы, которые получаются алгебраическим сложением потенциалов участвующих рабочих тел, и их приращения при переходе от одной точки цикла к другой. В таком многоступенчатом цикле можно определить два КПД, имеющих физический смысл: термодинамический КПД η_T по формуле (1), где приращения следует брать из электрохимической ступени цикла (в табл. 8 – между точками II и III), и идеальный электрический КПД η_E , тоже по формуле (1), где в качестве знаменателя надо брать суммарное приращение энтальпии (т.е. между точками I и IV). Физический смысл суммарного приращения энтальпии – теплотворная способность топлива. При использовании формулы (1) с обоими суммарными приращениями функций Гиббса и энтальпии получается псевдо-КПД η_Σ , не имеющий физического смысла.

Первая точка цикла – вход. Складываются потенциалы метана и кислорода. Во второй точке вместо рабочего тела метана появляется рабочее тело $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, представляющее собой результат конверсии метана. С учетом того, что водяной пар для конверсии «заимствован» с более поздней точки цикла, потенциалы рабочего тела (водяного пара) входят в сумму с минусом. Процесс шел с поглощением тепла (энтальпия выросла, $\Delta h > 0$). Между точками II и IV цикла происходит электрохимический процесс, в результате которого образуется рабочее тело $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Выделяется энергия в количестве $-\Delta h$, из которой в идеале $N_{EL} = -\Delta g$ в виде электричества, остальное $-\Delta h + \Delta g$ в виде тепла. Отношение $\eta_T = -\Delta g / \Delta h$ называется термодинамическим КПД электрохимической реакции. Четвертая точка – выхлоп, в последнем переходе происходит отделение водяных паров для рециркуляции.

Таблица 7. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 2, энергия Гиббса и энтальпия, умноженные на расход

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
CH_4	0.01604	–284.5	–12.4
2O_2	0.064	–459.9	67.89
$2\text{H}_2\text{O}$	0.03603	–905.5	–399.8
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	0.05207	–1258	–220.9
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.1161	–2473	–1146
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–1562	–746.1

Сумма $-\Delta h$ по всем строкам – тепловая мощность, соответствующая химической энергии поступающего метана, или энтальпийный эффект реакции метана с кислородом, Q . Отношение $\eta_E = N_{EL} / Q$ можно назвать идеальным электрическим КПД топливного элемента. Его определение демонстрируется последней строкой табл. 8. По суммарным приращениям потенциалов можно организовать соотношение типа термодинамического КПД $\eta_\Sigma = \Delta g / \Delta h$. Это соотношение, которое можно назвать термодинамическим псевдо-КПД, в данном случае больше единицы (см. строку Σ табл. 8). Это значение $\eta_\Sigma = 1.02$ уже встречалось в табл. 6. В отличие от термодинамического КПД, оно является характеристикой не изолированной электрохимической реакции, а учитывает дополнительные сопровождающие реакции (в данном случае реакции (5) и (7)).

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ЦИКЛА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА МЕТАНЕ С ВОЗДУХОМ

Рассмотренный выше термодинамический цикл топливного элемента на метане и кислороде имеет практическое значение в варианте технологии power-to-gas, когда во время избытка энергии в системе она применяется для электролиза водяного пара, полученный водород используется для синтеза метана, и аккумулируемыми газа-

Таблица 8. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла, их приращения при переходе в следующую точку цикла и значения КПД цикла η_T , η_Σ и η_E

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
I	$2\text{O}_2 + \text{CH}_4$	0.08004	–744.4	55.49			
II	$2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–812.8	246.7	–68.39	191.2	
III	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–1567	–746.1	–754.4	–992.9	$\eta_T = 0.7598$
IV	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–1562	–746.1	5.286	0	
Σ					–817.5	–801.7	$\eta_\Sigma = 1.02$
Определение η_E					–754.4	–801.7	$\eta_E = 0.941$

ми являются метан и кислород [7]. Однако воздух более естественный окислитель для топливного элемента, как и для любой энергетической установки. При замене кислорода воздухом в списке рабочих тел табл. 7 превращается в табл. 9. Оставлена стехиометрия по кислороду, т.е. безразмерный коэффициент избытка окислителя α принят равным единице. Количество молей азота в стандартном воздухе, соответствующее двум молям кислорода, равно $\varepsilon = 7.563$, α – коэффициент избытка окислителя. Рабочее тело в последней строке табл. 9 понадобится позже.

Четырехточечный термодинамический цикл, похожий на приведенный в табл. 8, показан в начале табл. 10. Видно, что значения Δh практически не изменились. Это ожидаемо, так как количество метана не изменилось. То, что какое-то количество балласта в виде азота проходит по циклу, не меняет энтальпию реакции. Совсем другое дело со значениями Δg . Энергия Гиббса электрохимической ступени реакции оказалась на 32 кВт больше из-за того, что к началу электрохимической реакции с продуктами конверсии метана смешивается большее количество воздуха. Это привело к росту как термодинамического, так и идеального электрического КПД.

Но воздух, в отличие от чистого кислорода, является бесплатным, поэтому коэффициент избытка окислителя – первый параметр для оптимизации. На рис. 3 представлена зависимость идеального электрического КПД четырехточеч-

ного термодинамического цикла от коэффициента избытка окислителя (кривая 1). Экстремума нет. Но очень быстро КПД становится больше единицы. А так как у него совершенно четкий физический смысл, он не может быть больше единицы.

Пусть процесс между точками II и III не является чисто электрохимическим. Вводим между ними еще одну точку цикла – состояние, когда окислитель и продукты конверсии смешались, но реакция еще не началась. Это – рабочее тело $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$ из табл. 9. Новый пятиточечный цикл показан в табл. 10. Схема этого цикла приведена на рис. 4. Эта схема отличает-

Таблица 9. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 2, энергия Гиббса и энтальпия, умноженные на расход (окислитель – воздух)

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
CH_4	0.01604	–284.5	–12.4
$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$	0.2759	–2127	313.9
$2\text{H}_2\text{O}$	0.03603	–905.5	–399.8
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	0.05207	–1258	–220.9
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.3279	–4172	–899.9
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.2919	–3242	–500.1
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$	0.3279	–3469	92.98

Таблица 10. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и КПД для топливного элемента с конверсией метана

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
I	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CH}_4$	0.2919	–2412	301.5			
II	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–2480	492.7	–68.39	191.2	
III	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–3266	–500.1	–786	–992.9	$\eta_T = 0.7916$
IV	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.2919	–3242	–500.1	24.4	0	
Σ					–830	–801.6	$\eta_\Sigma = 1.035$
Определение η_E					–786	–801.6	$\eta_E = 0.9805$
I	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CH}_4$	0.2919	–2412	301.5			
II	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–2480	492.7	–68.39	191.2	
III	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–2564	492.7	–83.56	–0.00195	
IV	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–3266	–500.1	–702.4	–992.9	
V	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.2919	–3242	–500.1	24.4	–0.00156	$\eta_T = 0.7075$
Σ					–830	–801.6	$\eta_\Sigma = 1.035$
Определение η_E					–702.4	–801.6	$\eta_E = 0.8763$

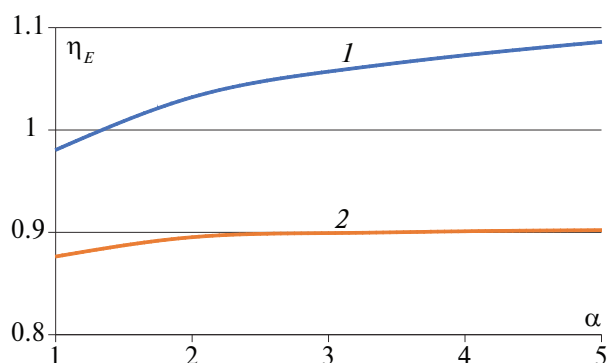


Рис. 3. Зависимость идеального электрического КПД η_E четырехточечного (1) и пятиточечного (2) термодинамического цикла от коэффициента избытка окислителя α .

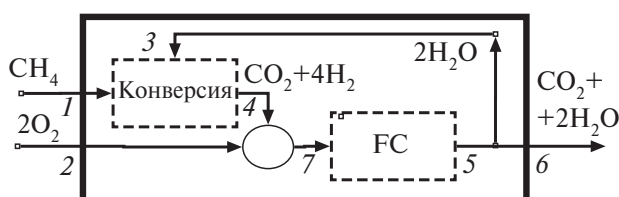


Рис. 4. Расчетная схема пятиточечного термодинамического цикла топливного элемента с внутренней конверсией метана.

ся от схемы на рис. 2 наличием дополнительного рабочего тела $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$, представляющего собой смесь продуктов конверсии $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ с окислителем $\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$ (позиция 7 на рис. 4). Как и ожидалось, энергия Гиббса на чисто электрохимической ступени снизилась, снизились соответственно все КПД, кроме суммарного. Если построить зависимость идеального электрического КПД (рис. 3, кривая 2), видно, что она попадает в область значений меньше единицы. Похоже, введение этапа смешения перед электрохимическим процессом является обязательным для корректного термодинамического анализа работы топливного элемента, что до сих игнорировалось. Это пренебрежение не вызывало видимого нарушения закона сохранения энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приближении полного преобразования в однонаправленных реакциях в терминах термодинамических потенциалов рабочих тел — энтальпии и энергии Гиббса — рассмотрены изобарно-изотермические процессы в твердооксидном топливном элементе с внутренней конверсией метана как пример многоступенчатого процесса, включающего в себя электрохимическую стадию.

Если в топливном элементе с одноступенчатым процессом типа электрохимического окисления водорода эффективность прямого преобразования химической энергии в электричество определяется термодинамическим КПД $\eta_T = \Delta g / \Delta h$, т.е. отношением энергии Гиббса к энтальпии реакции, то в случае многоступенчатого процесса это не так. Здесь можно определить η_T для чисто электрохимической ступени и $\eta_\Sigma = \Delta g_\Sigma / \Delta h_\Sigma$ для суммарной реакции. При этом Δh в определении η_T и Δg_Σ в определении η_Σ не имеют очевидного физического смысла, а эффективность прямого преобразования химической энергии в электричество определяется идеальным электрическим КПД $\eta_E = \Delta g / \Delta h_\Sigma$.

В топливном элементе с одноступенчатым процессом $\eta_E = \eta_T = \eta_\Sigma$. В литературе иногда можно найти $\eta_T > 1$. При внимательном рассмотрении это всегда случаи многоступенчатого процесса с электрохимической реакцией на одной ступени, и фактически это не термодинамический КПД η_T , а псевдо-КПД η_Σ , не являющийся характеристикой собственно электрохимического процесса.

На примере исследования зависимости идеального электрического КПД топливного элемента на метане и воздухе от коэффициента избытка окислителя показана необходимость отделения этапа смешения топлива и окислителя от собственно электрохимического процесса для корректного термодинамического анализа многоступенчатого процесса в топливном элементе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.В., Иорши В.С., Юнгман В.С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 191.
2. Фильштин В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968.
3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991.
4. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. М.: Энергоиздат, 1982.
5. Аверьков И.С., Байков А.В., Разносчиков В.В. Термодинамика твердооксидного топливного элемента // Альтернативная энергетика и экология. 2012. Т. 106. № 2. С. 11.
6. Дударев С.Ю., Парабин В.А., Цодиков М.В. и др. Устройство для получения электроэнергии. Патент на полезную модель RU124442U1. 2013.
7. Lehner M., Tichler R., Steinmüller H., Koppe M. The Power-to-Gas Concept. In: Power-to-Gas: Technology and Business Models. Springer-Briefs in Energy. Springer Cham, 2014. P. 7. https://doi.org/10.1007/978-3-319-03995-4_2.

МОНИТОРИНГ ОЧАГОВ ВОЗГОРАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ

© 2024 г. Д. А. Жиляев, Б. М. Смирнов*, Д. В. Терешонок

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

**E-mail: bmsmirnov@gmail.com*

Поступила в редакцию 13.06.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Дополнительно к современным методам мониторинга температуры объектов, находящихся на поверхности Земли, предложен метод обнаружения очагов возгорания по повышенной концентрации молекул углекислого газа. В основу данного метода положены спектроскопические измерения. Проанализировано изменение потока излучения молекул углекислого газа на лазерных линиях (в области 10.6 и 9.4 мкм), которые попадают в окно прозрачности атмосферы. Это изменение определяется как увеличением концентрации молекул углекислого газа у поверхности Земли, которые выделяются в результате горения, так и повышенной температурой излучающих молекул. Проанализированы возможности предлагаемого метода.

DOI: 10.31857/S0040364424060143

ВВЕДЕНИЕ

Тепловизоры широко используются для определения температуры объектов на основании испускаемого ими инфракрасного (ИК) излучения. Современные тепловизоры позволяют определить температуру объектов с точностью до сотых долей градуса [1]. В процессе развития техники тепловизоров разработаны оптимальные материалы для фокусировки, отражения, распределения по длинам волн и детектирования ИК-излучения [2, 3]. Одним из направлений использования тепловизора является обнаружение очагов горения в пожарном деле. В этом случае тепловизор направляется на поверхность и риск возгорания объекта определяется по температуре его поверхности.

Однако этот риск может быть установлен на основании концентрации углекислого газа вблизи объекта, поскольку его возгорание — это результат теплового взрыва при окислении углерода объекта, а продуктом этого окисления является углекислый газ. Для этой цели может быть использован лазерный усилитель на углекислом газе, который работает в области длин волн с центрами 9.4 и 10.6 мкм и перестраивается в этой области длин волн на основе фурье-преобразователя [4]. В случае измерения в естественной атмосфере важно, что данная область длин волн попадает в область прозрачности атмосферы. Совокупность указанной измерительной техники дает возможность определять тем-

пературу атмосферного воздуха по излучению молекул углекислого газа в отмеченной области длин волн. В этом случае измерительная аппаратура в виде вращающегося тепловизора с усилителем расположена на самолете или дроне, находящемся на высоте порядка километра, и собирает излучение атмосферы примерно на той же высоте в области радиусом в несколько километров. Положение зон подземного возгорания устанавливается по повышенной температуре воздуха над ними. Целью данной работы является обоснование предложенного метода детектирования очагов возгорания применительно к лесам.

Развитие приборной техники, основанной на усилении и детектировании инфракрасного излучения, позволяет фиксировать небольшие потоки излучения на расстоянии и проводить мониторинг очагов возгорания лесов. Целью мониторинга является установление очагов подземного возгорания находящихся там органических продуктов. Это горение затруднено из-за отсутствия кислорода в зоне горения, и его продукты вырываются из-под земли наружу в виде струй воздуха с повышенной температурой и высокой концентрацией углекислого газа. Далее эти струи перемешиваются с воздухом, так что температура и концентрация углекислого газа в нем выше, чем в окружающем воздухе.

С помощью тепловизора пожарные подразделения производят поиск очагов возгорания, что особенно актуально в условиях сильного задым-

ления. При этом тепловизор дистанционно позволяет определить температуру пламени или находящихся рядом объектов, конструкций. Все это значительно повышает скорость принятия оперативных решений. Тепловизор (тепло + лат. visio — зрение) — устройство для наблюдения за распределением температуры исследуемой поверхности. В рамках развиваемого метода термографии распределение температуры отображается на дисплее как цветная картинка, где разным температурам соответствуют разные цвета.

Метод идентификации объектов на поверхности Земли со спутников и самолетов по их излучению в ИК-области спектра имеет богатую историю. Еще пятьдесят лет назад был продемонстрирован способ обнаружения движущихся подводных лодок. Оказалось, что теплая струя, создаваемая двигателем подводной лодки, выходит на поверхность открытой воды и сохраняется там в виде следа, который виден, пока подводная лодка проходит путь в несколько километров [5]. Другой пример связан с обнаружением со спутника заболевших ковидом в Китае, которые выделялись из толпы идущих людей по повышенной температуре. Современные методы мониторинга поверхности Земли со спутников на основе тепловизоров позволяют различать нагретые объекты на поверхности Земли размером в несколько метров [5]. В этом случае фиксируется тепловое излучение объектов, находящихся на поверхности Земли. Возникают и другие ситуации, когда температура объекта меняется слабо, но он является источником дополнительного излучения. В случае, когда возгорание лесов не связано с деятельностью человека, оно формируется под землей, где из-за повышенной температуры происходит окисление органических остатков. Далее при определенных условиях оно может вырваться наружу, где усиление горения связано с более интенсивным приходом кислорода.

В данной работе рассматривается метод выявления объектов — источников углекислого газа. Основой метода является увеличение потока излучения, создаваемого молекулами углекислого газа, в области нахождения этих объектов с использованием принципов переноса инфракрасного излучения в атмосфере [6–8]. Рассматриваемая область длин волн попадает в окно прозрачности атмосферы, занимающее диапазон длин волн от 8 до 12 мкм. Отметим, что спектр излучения углекислого газа в атмосферном воздухе состоит из спектральных линий, каждая из которых отвечает определенному переходу между вращательными или колебательно-вращательными состояниями атмосферных молекул. В случае молекулы углекислого газа при не-

очень больших значениях вращательного числа j разности энергий для соседних колебательно-вращательных переходов одинаковы и составляют примерно 1.6 см^{-1} , тогда как ширина спектральной линии для рассматриваемых переходов равна примерно 0.1 см^{-1} при атмосферном давлении. При этом отношение интенсивностей излучения в центре спектральной линии и посередине между соседними линиями равно примерно 40 при комнатной температуре. Это показывает возможность разделения соседних линий и их идентификации.

Согласно закону Вина, данные переходы происходят наиболее интенсивно при температурах 400–500 К. Поскольку температура воздуха в очаге горения превышает тысячу градусов, предлагаемый метод позволяет выявлять очаги горения по следам продуктов горения, если они находятся глубоко под землей. В частности, большой бедой нашего времени стало горение лесов в сухую погоду особенно в труднодоступных местах, таких как Сибирь и Дальний Восток. Существенно, что очаги возгорания формируются в течение долгого времени под землей на глубине нескольких метров, где находятся органические остатки и теплоотвод ограничен. Подземное горение лимитируется проникновением кислорода в зону горения, и поэтому формирование очага горения составляет несколько суток. После этого горение выходит наружу и с высокой скоростью распространяется по поверхности Земли. Своевременное выявление очагов горения является важной задачей при борьбе с горением лесов.

Мониторинг очагов подземного горения может быть осуществлен со спутников или дронов в безоблачную погоду, когда они в основном и формируются, с помощью тепловизоров. Однако спектроскопические приборы, работающие как детекторы и усилители излучения в области лазерных переходов для углекислого газа с длиной волны 9.4 и 10.6 мкм, имеют на порядки величины более высокую чувствительность.

МЕТОД ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В АТМОСФЕРЕ

Рассмотрим характер прохождения фотона, рожденного вблизи поверхности Земли, через атмосферу. Геометрия процесса измерения представлена на рис. 1. Здесь R — радиус зоны с повышенным содержанием углекислого газа, L — расстояние, Ω — телесный угол. Детектор излучения расположен на спутнике и характеризуется площадью s , на которой регистрируются фотоны, V — эффективный объем, из которого излучаются фотоны. Если предполагать, что фотоны излучаются изотропно, число фотонов K_0 , реги-

стрируемых в единицу времени детектором, составит

$$K_{\omega} = \frac{s}{4\pi L^2} N_{\omega} V g(u_{\omega}). \quad (1)$$

Здесь N_{ω} — число фотонов с данной частотой, испускаемых единицей объема; $g(u_{\omega})$ — вероятность поглощения фотона с данной частотой на пути от источника до детектора; u_{ω} — оптическая толщина атмосферы на пути фотона. Входящая в формулу (1) вероятность выживания фотона при перпендикулярном направлении к поверхности Земли определяется выражением [9]

$$g(u_{\omega}) = 2 \int_0^1 \left[1 - \exp\left(-\frac{u_{\omega}}{\cos\theta}\right) \right] d\cos\theta.$$

Оптическая толщина атмосферы равна

$$u_{\omega} = \int k_{\omega} dz,$$

где интеграл берется по пути фотона в направлении, перпендикулярном к поверхности Земли; dz — элемент пути фотона; k_{ω} — коэффициент поглощения фотона с данной частотой в заданной точке атмосферы. В случае изотропной эмиссии фотонов, как это имеет место на практике, входящая в формулу (1) вероятность выживания фотона с данной частотой в области оптических толщин $u_{\omega} \sim 1$ аппроксимируется зависимостью [9]

$$g(u_{\omega}) = \exp(-1.6u_{\omega}).$$

Очевидно, детектирование излучения, генерируемого на поверхности Земли и фиксируемого на больших высотах, относится к окну прозрачности атмосферы, и средняя оптическая толщина атмосферы в этой области длин волн составляет примерно $u_{\omega} = 0.15$ [10, 11]. Предельные возможности тепловизоров можно оценить при условии, что они позволяют фиксировать изменение температуры объекта с площадью порядка 1 м^2 на величину $\sim 0.1 \text{ К}$. В этом случае относительное изменение потока излучения составляет порядка 10^{-3} . При данных условиях это соответствует изменению мощности излучения объекта на величину около 0.1 Вт .

Таким образом, современные методы изучения объектов, находящихся на поверхности Зем-

ли, заключаются как в сканировании отраженного света, так и в измерении параметров собственного излучения объекта в инфракрасном и видимом спектре. Минимальная площадь исследуемых объектов оценивается как 1 м^2 , а относительная разность потоков в исследуемой и окружающей областях составляет 0.1% .

ПОТОКИ ИЗЛУЧЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ ЗА СЧЕТ МОЛЕКУЛ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

В отличие от стандартного метода детектирования излучения, относящегося к малым объектам на поверхности Земли, в представленном методе сравниваются потоки излучения в узкой спектральной области, причем детектируемое излучение усиливается с использованием лазерных усилителей на углекислом газе. Результаты сравнения сигналов над предполагаемой зоной возгорания и в соседней области поверхности Земли позволяют выявить зоны возгорания на основе повышенной концентрации углекислого газа над ней. Прежде чем анализировать возможности этого метода, представим особенности излучения атмосферных молекул углекислого газа, а также их участия в поглощении сигнала.

На рис. 2 представлена схема колебательных переходов для нижних колебательных состояний молекулы углекислого газа [9] с учетом параметров излучательных переходов, взятых из банка данных HITRAN [12, 13]. Три атома молекулы CO_2 расположены на одной прямой. Реализуются три типа колебаний: ν_1 — симметричные, ν_2 — деформационные и ν_3 — антисимме-

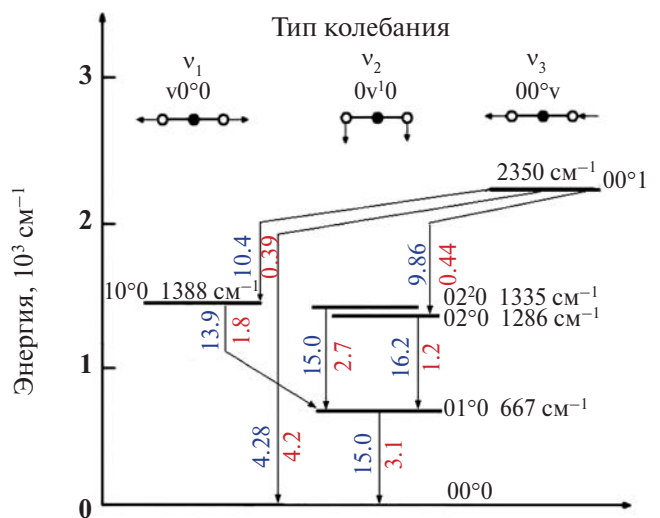


Рис. 2. Энергетические уровни и спектр для низких вибрационных состояний молекулы CO_2 , построенные на основе банка данных HITRAN [12, 13]: слева от стрелки указана длина волны в мкм, справа — коэффициент Эйнштейна в с $^{-1}$.

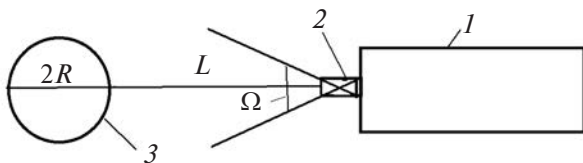


Рис. 1. Характер детектирования излучения с поверхности Земли: 1 — Земля; 2 — объект, источник излучения; 3 — детектор излучения.

тричные колебания. Энергии возбуждения выражены в см^{-1} , длины волн для перехода между колебательными состояниями с нулевым вращательным моментом показаны слева от прямых и даны в мкм, а коэффициенты Эйнштейна для этих переходов — справа и выражены в с^{-1} . Вычислим дополнительные потоки излучения, которые создаются инжектируемыми в атмосферу молекулами углекислого газа в результате действия локальных очагов возгорания. Видимо, наиболее удобными для этого являются лазерные переходы $001 \rightarrow 100$ и $100 \rightarrow 020$ на длинах волн 10.6 и 9.4 мкм. Эти переходы удобны для рассматриваемого метода, поскольку имеются лазеры и лазерные усилители, работающие в данной области длин волн.

Для расчетов используется компьютерная программа [14]. В нее включены главные парниковые компоненты (молекулы воды и углекислого газа), облака, которые состоят из микрокапель воды, а также следовые компоненты — CH_4 , N_2O , O_3 , хотя их вклад в парниковый эффект атмосферы мал. Высотные профили плотностей для молекул воды и углекислого газа, а также их плотности у поверхности Земли берутся в соответствии с моделью стандартной атмосферы [15]. Высота границы облаков, составляющая несколько километров, выбирается так, чтобы рассчитанный полный поток излучения на поверхность Земли отвечал измеренному, используемому в энергетическом балансе Земли. Однако эти параметры могут изменяться в соответствии с конкретными атмосферными условиями.

Участие молекул углекислого газа в процессах создания потока излучения или его поглощения на пути к детектору характеризуется коэффициентом поглощения k_ω при частоте ω в атмосферном воздухе. Пусть воздух находится в локальном термодинамическом равновесии, которое определяет распределение молекул по колебательно-вращательным состояниям. Считая газовую и вращательную температуры одинаковыми, имеем для вклада в коэффициент поглощения молекулярного газа в результате определенного колебательно-вращательного перехода [16, 17]

$$\begin{aligned} k_\omega &= N_\nu \sigma_\omega \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right] = \\ &= N_\nu \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \frac{a_\omega g_0}{A_j g_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

а полный коэффициент поглощения на данной частоте равен сумме вкладов за счет разных колебательно-вращательных переходов. Здесь σ_ω — сечение поглощения фотона; T — температура, выраженная в энергетических единицах;

N_ν — плотность молекул в начальном колебательном состоянии ν ; A_j — первый коэффициент Эйнштейна для данного перехода; a_ω — функция распределения фотонов по частотам, нормированная на единицу

$$\int a_\omega d\omega = 1.$$

Далее учитывается, что при давлении воздуха порядка атмосферного реализуется ударный механизм уширения спектральных линий, возникающий в результате столкновений излучающих молекул с молекулами воздуха. Тогда функция распределения фотонов по частотам a_ω для данного колебательно-вращательного перехода определяется формулой [18]

$$a_\omega = \frac{v_j}{2\pi[(\omega - \omega_j)^2 + (v_j/2)^2]},$$

где ω — частота фотона, частота ω_j соответствует центру этой линии, v_j — ее ширина.

Кроме того, согласно термодинамическому равновесию, плотность молекул $N_{\nu j}$ в заданных колебательном ν и вращательном j состояниях определяется формулой Больцмана, которая в рассматриваемом случае $T \gg B$ (B — вращательная постоянная молекулы) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} N_{\nu j} &= N_\nu \frac{2B}{T} (2j+1) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right], \\ \sum_j N_{\nu j} &= N_\nu. \end{aligned}$$

Здесь принято во внимание, что реализуются только четные или нечетные значения моментов вращения и важны большие значения моментов вращения j [19]. Используя соотношение между частотой фотона ω и моментом вращения молекулы j , можно получить следующее выражение для коэффициента поглощения (2) как функции частоты фотона ω :

$$\begin{aligned} k_\omega &= \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} A_j N_\nu \frac{\hbar|\omega - \omega_0|}{T g_i} \exp\left[-\frac{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2}{4BT}\right] \times \\ &\times \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right] \sum_j a_{\omega - \omega_j}. \end{aligned}$$

Если ширина отдельной спектральной линии мала по сравнению с разницей частот соседних переходов, функция распределения частот поглощенных фотонов группируется вокруг центров соответствующих спектральных линий.

Введем оптическую толщину атмосферы для этой частоты u_ω на пути следования фотона от точки его образования до детектора:

$$u_{\omega} = \int k_{\omega} dz,$$

где z — направление движения фотона, интеграл берется между точкой рождения фотона и детектором.

Очевидно, оптимальная область частот для рассматриваемых измерений должна находиться в области прозрачности атмосферы. В этой области спектра находятся спектральные линии лазера на углекислом газе. На рис. 3 представлена зависимость от частоты для оптической толщины стандартной атмосферы в области частот, отвечающих лазерному переходу 001 → 020 вблизи длины волны 9.4 мкм. Основываясь на параметрах излучательных переходов, содержащихся в [12, 13], представим оптическую толщину в атмосфере в виде

$$u_{\omega} = \sum_j S_j \frac{S_j \nu_j}{(\omega - \omega_j)^2 + (\nu_j/2)^2} \int N_{\nu} dz.$$

Здесь S_j — интенсивность перехода из состояния с колебательным квантовым числом ν и вращательным числом j , которая пропорциональна коэффициенту Эйнштейна или обратному времени излучательного перехода.

Очевидно, что для регистрации очагов возгорания необходима область частот, где оптическая толщина атмосферы меньше единицы, но не очень мала. В частности, на рис. 3 приведена оптическая толщина стандартной атмосферы. Область лазерных переходов вблизи длины волны 10.6 мкм занимает диапазон энергий фотонов 940–960 см⁻¹. Это соответствует «хвосту» функции распределения молекул по вращательному квантовому числу.

На рис. 4 представлена оптическая толщина стандартной атмосферы в узкой по сравнению с рис. 3 области частот. Температура воздуха в этой части атмосферы составляет 302 К, концентрация углекислого газа — 1%. В данном диапазоне частот оптические параметры атмосферы определяются углекислым газом. Указаны кванто-

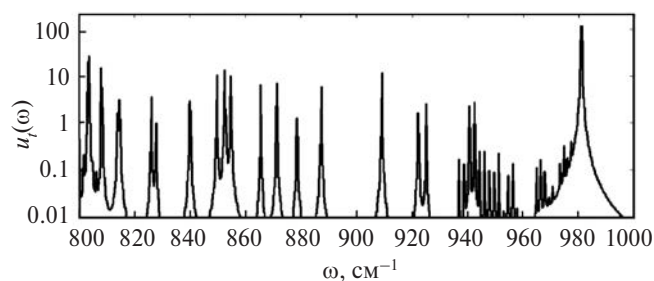


Рис. 3. Оптическая толщина стандартной атмосферы для направления, перпендикулярного поверхности Земли, в области прозрачности атмосферы для частот, включающих лазерный переход в лазере на углекислом газе с длиной волны вблизи 10.6 мкм.

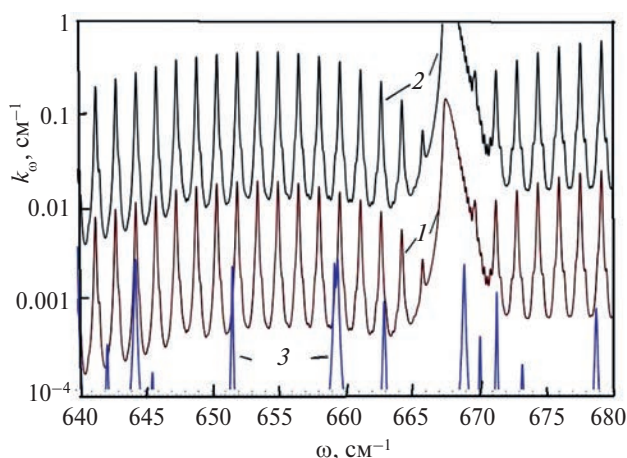


Рис. 4. Коэффициент поглощения стандартной атмосферы в области спектра в окрестности перехода CO₂(010 → 000), где излучение молекул углекислого газа доминирует: 1 — коэффициент поглощения для стандартной атмосферы на высоте 1 км; 2 — коэффициент поглощения атмосферы, которую пронизывают струи продуктов подземного горения; 3 — коэффициент поглощения стандартной атмосферы за счет молекул воды.

вые параметры перехода, за счет которого создается данная спектральная линия. Лазерный усилитель, используемый для идентификации углекислого газа, выделяет сигнал относительно малой ширины. Отметим, что разность частот для соседних колебательно-вращательных излучательных переходов молекулы углекислого газа для основных моментов вращения $j \sim 10$ равна примерно 1.6 см⁻¹, а ширина этих спектральных линий для воздуха при атмосферном давлении составляет около 0.1 см⁻¹.

Схема измерения основана на следующем выражении для потока излучения, малая часть которого регистрируется детектором:

$$J_{\omega} = I_{\omega} \exp(-u_{\omega}) + i_{\omega} + \Delta i_{\omega} \exp(-u_{\omega}). \quad (3)$$

Здесь I_{ω} — поток излучения объекта, находящегося на поверхности Земли, регистрируемый детектором; i_{ω} — соответствующая часть излучения, формируемая за счет атмосферного углекислого газа; поток Δi_{ω} создается молекулами углекислого газа, образуемого в результате горения в очаге возгорания. В рассматриваемом методе сравниваются относительные величины сигналов, принятых детектором из очагов возгорания и из соседних областей.

ИЗЛУЧЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА АТМОСФЕРЫ

Оценим условия, при которых углекислый газ из очагов возгорания может заметно увеличить поток излучения в подходящей области спек-

тра, что позволит идентифицировать очаги возгорания. Образующийся в результате окисления органических веществ углекислый газ, а также угарный газ (продукт неполного сгорания) вырываются из-под земли в виде одной или многих струй, повышая концентрацию углекислого газа над очагом возгорания.

Проведем грубые оценки. Пусть размер зоны возгорания составляет $l \sim 10$ м, а толщина подземного слоя углерода $d \sim 1$ м, и этот углерод сгорает в течение 10 сут, инициируя возгорание леса над ним. Далее выделяется углекислый газ, который уносится в окружающее пространство под действием ветра, средняя скорость которого равна 5 м/мин [20], т.е. типичное время нахождения молекулы углекислого газа над очагом возгорания составляет примерно 2 мин. Отсюда получаем массу углекислого газа над очагом возгорания 50 мг/м^2 . При стандартных условиях масса естественного углекислого газа в атмосфере, приходящаяся на единицу площади поверхности Земли, равна 600 мг/м^2 . Как видно, при данных условиях концентрация углекислого газа, образуемого в результате подземного возгорания органических остатков, достаточна для идентификации.

Воспользовавшись компьютерной программой, разработанной в [14], вычислим конкретные значения величин, характеризующих данную задачу. За основу расчета взята формула(3), и для потока излучения I_ω с поверхности Земли используется формула

$$J_\omega = \alpha I_\omega^0(T),$$

где α — альбеда поверхности при температуре поверхности T , которое близко к единице; $I_\omega^0(T)$ — поток излучения при данной частоте с поверхности абсолютно черного тела. Одна из основных задач заключается в разделении излучения естественного углекислого газа, углекислого газа подземного образования и излучения исследуемой поверхности. Это можно сделать, фиксируя излучение для разных частей спектральной области и сравнивая их.

Вычислим поток излучения, который попадает на детектор в рамках схемы рис. 1, считая, что эта схема позволяет фиксировать излучение в интервале частот $\Delta\omega$. Тогда в соответствии со схемой на рис. 1 поток излучения, фиксируемый детектором в случае, когда детектор направлен на высоту с температурой атмосферы T , составляет

$$J_\omega = I_\omega(T) d\nu \Delta\omega,$$

где $I_\omega(T)$ — поток излучения абсолютно черного тела, согласно формуле Планка [13, 14]:

$$I_\omega(T) = \hbar\omega \frac{i_\omega}{4} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right]^{-1}.$$

Поэтому в случае, когда детектор направлен параллельно поверхности Земли на центр струй подземного горения, в соответствии со схемой на рис. 1 имеем для потока излучения, поглощаемого детектором:

$$J_\omega = I_\omega(T) d\vartheta \Delta\omega \left[1 - \exp(-k_\omega L) \right] + I_\omega(T_g) d\vartheta \Delta\omega \exp(-k_\omega L) \left[1 - \exp(-2Rk_\omega) \right],$$

где k_ω — коэффициент поглощения над областью подземного горения, T_g — температура атмосферного воздуха над областью подземного горения; значения остальных параметров взяты из таблицы. Отсюда следует, что максимальное относительное увеличение фиксируемого потока излучения γ в рамках рассматриваемой модели составляет

$$\gamma = \frac{I_\omega(T_g) \exp(-k_\omega L) \left[1 - \exp(-2Rk_\omega) \right]}{I_\omega(T) \left[1 - \exp(-k_\omega L) \right]}.$$

При оптимальном значении расстояния L до области над зоной горения, равном

$$L = \frac{\ln 2}{k_\omega}, \quad (4)$$

рассматриваемое отношение записывается как

$$\gamma = \frac{I_\omega(T_g) \exp(-k_\omega L) \left[1 - \exp(-2Rk_\omega) \right]}{2I_\omega(T)}, \quad (5)$$

$$(R + L) d\vartheta \ll 1.$$

Ориентируясь на геометрию измерения (рис. 1), проанализируем излучение (в области прозрачности атмосферы), которое попадает на детектор, если он направлен на поверхность Земли, а область спектра находится в области переходов в лазере на углекислом газе. В этой области спектра при отсутствии облаков единственным парниковым компонентом является углекислый газ, и поток излучения составляет

$$I_\omega = \alpha I_\omega^0(T) + \int_0^l k_\omega dz,$$

где $l = h/\cos\theta$ — расстояние от детектора до поверхности Земли, θ — угол между этим направлением и нормалью к поверхности Земли, h — высота детектора над поверхностью Земли.

Рассматриваемый метод мониторинга атмосферного углекислого газа состоит в измерении температуры атмосферы на небольшой высоте с использованием вращающихся тепловизоров, находящихся на летящем дроне или самолете. Каждый из тепловизоров позволяет определить температуру атмосферы на высоте порядка сотен метров по излучению молекул углекислого газа в подходящем интервале частот. Ориентируясь на ширину диапазона частот порядка 10 см^{-1} , определим среднюю тем-

Параметры поглощения фотонов ИК-излучения в области спектра шириной $\Delta\omega = 10\text{см}^{-1}$, где поглощение молекулами углекислого газа доминирует

Номер области спектра	1	2	3	4	5
Частота центра полосы ω , см^{-1}	675	735	985	1080	2277
k_{max} , см^{-1}	2.3×10^{-2}	4.4×10^{-4}	1.2×10^{-6}	5.0×10^{-6}	1.5×10^{-4}
k_{min} , см^{-1}	6.7×10^{-4}	1.0×10^{-5}	1.7×10^{-8}	1.3×10^{-7}	5.6×10^{-6}
$k_{\text{max}}/k_{\text{min}}$	35	42	64	39	27
\bar{k}_{ω} , см^{-1}	3.9×10^{-3}	6.6×10^{-5}	1.4×10^{-7}	8.1×10^{-7}	2.9×10^{-5}
L , км	2.5	20	6	3	20
$I_{\omega}(T)\Delta\omega$, Вт/м ²	3.8	3.6	2.4	1.9	0.039
$I_{\omega}(T_g)\Delta\omega$, Вт/м ²	4.8	4.6	3.3	2.8	0.086
$k_{\omega} / \bar{k}_{\omega}$	25	25	26	49	47

Примечание. k_{min} , k_{max} – минимальный и максимальный коэффициенты поглощения стандартной атмосферы в указанной области спектра на высоте 1 км, \bar{k}_{ω} – коэффициент поглощения атмосферы на этой высоте над областями подземного горения, параметр L определяется соотношением $\gamma_{\omega}(L) = 1/2$.

пературу на расстоянии 1 км от тепловизоров в каждом направлении.

Сначала сделаем простые оценки для подземного горения. Для определенности принято, что источником этого процесса является находящийся под землей торф. Полная толщина слоя подземного торфа равна 1 м, а его полное сгорание происходит за 10 сут. Образующийся углекислый газ выходит из-под земли в виде струй воздуха с примесью углекислого газа. Поток углекислого газа в атмосфере при этих условиях составляет $J_c \sim 2 \times 10^4 \text{ гС}/(\text{м}^2 \text{ сут})$, т.е. масса продуктов пересчитывается на массу содержащегося в них углерода. Для сравнения средний поток углекислого газа, поглощаемого растениями в результате фотосинтеза, равен среднему потоку углекислого газа, выбрасываемому в атмосферу в результате гниения и дыхания растений, и составляет $J_c \sim 1 \text{ гС}/(\text{м}^2 \text{ сут})$.

Сгорание органических остатков приводит к выделению энергии и нагреванию земли и атмосферного воздуха. При заданных условиях поток энергии в атмосферу в результате сгорания подземного торфа будет равен $J_c \sim 5 \times 10^5 \text{ Вт}/\text{м}^2$.

Средний поток излучения Солнца на поверхность Земли составляет $340 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Как видно, подземное горение, которое предваряет лесные пожары, приводит не к слабым возмущениям атмосферы, а к существенному изменению ее характеристик. Для рассматриваемой схемы мониторинга атмосферы пространственная структура изменения параметров атмосферы не играет роли и проявляется в интегральных значениях атмосферы. Опираясь на приведенные оценки, будем считать среднюю концентрацию углекислого газа в атмосфере над очагами возгорания на уровне 1%. Кроме того, примем для определен-

ности, что температура над областями подземного горения на 20 градусов выше, чем при отсутствии подземного горения. Основываясь на этих оценках, построим подходящую схему мониторинга атмосферы.

МЕТОД МОНИТОРИНГА
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА АТМОСФЕРЫ

Рассматриваемый метод мониторинга областей подземного горения на основе детектирования излучения молекул атмосферного углекислого газа требует, чтобы излучение над областью подземного горения могло быть заметно на фоне больших флуктуаций в интенсивности излучения естественной атмосферы. Концентрация молекул углекислого газа (отношение числа молекул углекислого газа к числу молекул воздуха) в данной области составляет 1%. Ориентируясь на высоту порядка 1 км, допускаем, что температура стандартной атмосферы составляет 282 К, а температура воздуха над зоной подземного горения равна 302 К. Выделим спектральные области в тепловом излучении, где излучение определяется углекислым газом, а другие парниковые компоненты атмосферы при этих частотах несут незначительный вклад. Одна из таких областей, находящаяся внутри основной полосы поглощения теплового излучения молекулами углекислого газа, представлена на рис. 4. Другая область спектра, где поглощение теплового излучения молекулами углекислого газа доминирует, приводится на рис. 5. Здесь показаны зависимости коэффициентов поглощения для стандартной атмосферы на высоте 1 км за счет молекул воды и углекислого газа, а также молекул углекислого газа в пространственных областях,

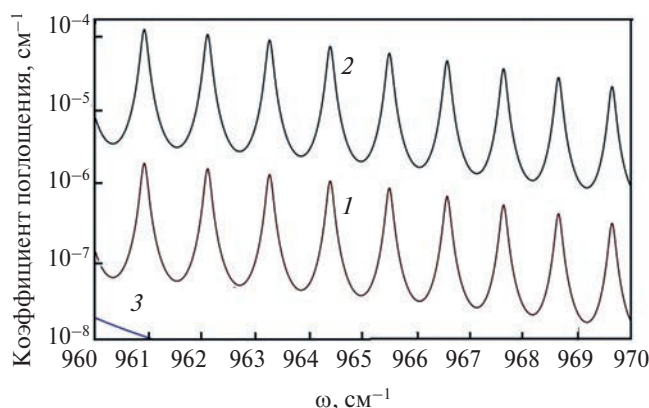


Рис. 5. Коэффициент поглощения атмосферы на высоте 1 км в узкой области спектра для лазерного излучательного перехода $\text{CO}_2(001 \rightarrow 020)$, где излучение молекул углекислого газа доминирует: 1 – для стандартной атмосферы, 2 – для части атмосферы с температурой воздуха 302 К и концентрацией углекислого газа 1%; 3 – поглощение за счет молекул воды.

находящихся на той же высоте над областями подземного горения.

Отсюда получим для отношения максимального потока излучения над зоной подземного горения к потоку излучения в отсутствии подземного горения вместо формулы (5)

$$\gamma_{\omega}(L) = \frac{I_{\omega}(T_g)[1 - \exp(-2Rk_{\omega})]\varphi(L)}{I_{\omega}(T)}, \quad (6)$$

$$(R + L)d\vartheta \ll 1.$$

По аналогии с формулой (4) имеем для расстояния до зоны подземного горения L , на котором в среднем теряется половина испускаемого излучения:

$$\gamma_{\omega}(L) = \frac{1}{2}.$$

При этом критерий справедливости формулы (6) требует малости телесного угла, с которого собирается излучение. Однако уменьшение данного угла, которое ведет к улучшению чистоты измерения, требует также повышения его точности. В конечном итоге это ограничивает возможности измерений на расстояниях, составляющих километры. Оставим пока в стороне эту проблему, которая решается практически.

Выберем несколько областей спектра шириной 10 см^{-1} , где излучение молекул углекислого газа доминирует. Параметры стандартной атмосферы для этих областей спектра приведены в таблице. Данные этой таблицы позволяют настроить измерительные приборы на оптимальную область спектра, что даст возможность находить области подземного горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье обнаружение зон подземного горения по его следу в атмосфере основано на изменении концентрации углекислого газа в воздухе и температуры воздуха по измерению потоков ИК-излучения в узкой области спектра, которые создаются молекулами углекислого газа как продукта подземного горения, выбрасываемого в атмосферу в виде струй. Это является одним из аспектов связанной с излучением энергетики атмосферы [16].

Представленный метод мониторинга атмосферы основан на применении тепловизоров, что связано с созданием и модификацией линз, зеркал и детекторов для ИК-излучения. В данной работе выделены области спектра теплового излучения атмосферы, где эмиссия молекул углекислого газа доминирует. При этом концентрация молекул углекислого газа, как и температура атмосферного воздуха, повышается над областями подземного горения. Тем самым мониторинг потоков ИК-излучения, создаваемого атмосферой, позволяет обнаруживать очаги подземного горения.

Предлагаемый мониторинг можно реализовать в разных областях ИК-спектра, где излучение молекул углекислого газа вносит основной вклад в излучение атмосферы. Разница между этими областями спектра состоит в разных коэффициентах поглощения для соответствующих этим областям длин волн. Возможно, имеет смысл проводить мониторинг одновременно в разных оптимальных областях спектра, которые отвечают разным колебательным переходам. При этом чем меньше коэффициент поглощения, тем на более далеких расстояниях может быть зафиксирована область атмосферы с параметрами, соответствующими области подземного горения. Но тогда для ее детектирования требуется и больший размер области подземного горения.

Отметим, что рассматриваемый метод построен на естественные процессы, где подземное горение органических остатков является одним из каналов превращения углерода органических остатков в углекислый газ в рамках баланса углерода на поверхности Земли и в атмосфере. Тем самым подземное горение представляет одну из стадий в цепи процессов, устанавливающих равновесие для углерода биосферы, т.е. находящегося на поверхности Земли и в атмосфере. Эта стадия длится одну-две недели и может стать предвестником возгорания леса. Своевременная фиксация зоны подземного горения и последующее проведение соответствующих мероприятий позволяет предотвратить это стихийное бедствие. Конечно, это не относится к поджогам леса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermography. <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermography#Cameras>
2. Ring E.F., Ammer K. Infrared Thermal Imaging in Medicine // *Physiol. Meas.* 2012. V. 33. P. 33.
3. Huang Yao, Rongjun Qin, Xiaoyu Chen. Unmanned Aerial Vehicle for Remote Sensing Applications – A Review // *Remote Sens.* 2019. V. 11. P. 1443.
4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fourier_transform_infrared_spectroscopy
5. Goody R.M. Atmospheric Radiation: Theoretical Basis. London: Oxford Univ. Press, 1964. 436 p.
6. Goody R.M. Principles of Atmospheric Physics and Chemistry. London: Oxford Univ. Press, 1995. 336 p.
7. Hudson R.D., Hudson J.W. The Military Applications of Remote Sensing by Infrared // *Proc. IEEE.* 1975. V. 63. P. 104.
8. Smirnov B.M. Transport of Infrared Atmospheric Radiation. Berlin: de Gruyter, 2020. 250 p.
9. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературные гидродинамические явления. М.: Наука, 1966. 688 с.
10. Смирнов Б.М. Инфракрасное излучение в энергетике атмосферы // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 4. С. 609.
11. Смирнов Б.М. Проблемы глобальной энергетики атмосферы // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 4. С. 589.
12. Center for Astrophysics. <https://www.cfa.harvard.edu/>
13. HITRAN. <https://hitran.iao.ru/>
14. Smirnov B.M., Zhilyaev D.A. Greenhouse Effect in the Standard Atmosphere // *Foundations.* 2021. V. 1. P. 184.
15. U.S. Standard Atmosphere, 1976. Washington DC: Gov. Printing Office, 1976. 243 p.
16. Krainov V.P., Reiss H.R., Smirnov B.M. Radiative Processes in Atomic Physics. N.Y.: Wiley, 1997. 309 p.
17. Krainov V.P., Smirnov B.M. Atomic and Molecular Radiative Processes. Switzerland: Springer Nature, 2019. 273 p.
18. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 320 с.
19. Reif F. Statistical and Thermal Physics. Boston: McGraw Hill, 1965. 651 p.
20. Barrett R.T. Investigation into Integrated Free-form and Precomputational Approaches for Aerostructural Optimization of Wind Turbine Blades. Master Sci. Thesis. Brigham Young University, 2018. 76 p.

УДК 621.039.58

АНАЛИЗ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ АЭС. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА

© 2024 г. А. Р. Забиров^{1, 2, *}, И. А. Молотова^{1, 2, *},В. В. Ягов², Д. В. Сиделев³, Д. А. Яшников¹, С. А. Шевченко¹¹ ФБУ Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, Москва, Россия² ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия³ Национальный 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 описаны результаты исследований прочностных свойств материалов толерантного топлива, а также представлен анализ влияния материалов толерантного топлива на теплообмен при кипении, включая кризисные явления и нестационарный теплообмен в режиме повторного залива активной зоны реактора. В результате анализа литературы выявлены проблемы, требующие дальнейшего экспериментального и теоретического изучения.

DOI: 10.31857/S0040364424060156

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Термомеханические свойства толерантного топлива
 - 1.1. Покрытия
 - 1.2. Стали и сплавы
2. Теплогидравлические свойства толерантного топлива
 - 2.1. Критический тепловой поток
 - 2.2. Аварии, вызванные скачком реактивности
 - 2.3. Аварии с потерей теплоносителя
- Заключение
- Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

В [1] было раскрыто понятие толерантного топлива (ТТ), его основные концепции и технологии. Выполнен анализ химической стойкости оболочек ТТ в нормальных и аварийных условиях работы реактора. В настоящей статье представлены результаты термомеханических и теплогидравлических исследований свойств ТТ. Важность данных исследований обосновывается тем, что целостность оболочек ТВЭЛов напрямую зависит от их механических свойств

особенно при высоких температурах и давлениях, соответствующих условиям аварийных режимов АЭС.

1. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА

1.1. Покрытия

В [1] было показано, что концепция ТТ, подразумевающая нанесение на циркониевую оболочку тепловыделяющего элемента (ТВЭЛа) хромосодержащего покрытия, является наиболее проработанной на данный момент. Для покрытий одним из важных параметров, влияющих на его долговечность, является сила сцепления с основным материалом, т.е. адгезия.

Адгезия покрытий зависит от метода их нанесения. Далее представлен обзор результатов испытаний в условиях аварий с потерей теплоносителя (АПТ, loss of coolant accident – LOCA) циркониевых образцов с хромовыми покрытиями, нанесенными различными способами. При окислении паром при 1200°C отслаивания хромовых покрытий, нанесенных методом дугового испарения (МДИ, cathodic arc evaporation – CAE) (толщиной 10 [2] и 20 мкм [3]), а также методом

лазерной наплавки [4], не наблюдалось. При деформации до 4% образцов с хромовым покрытием, созданным методом лазерной наплавки, трещин на них не возникло [4]. Однако в экспериментах на растяжение и сжатие при деформации до 6% на покрытии появлялись трещины, что, по всей видимости, связано с влиянием лазерной технологии нанесения. Небольшие отслаивания хромового покрытия, нанесенного методом магнетронного распыления (MP, magnetron sputtering – MS), толщиной около 27 мкм, были замечены после испытаний на окисление паром при 1000°C и 1200°C [5]. Это связано с различием в значениях коэффициентов термического расширения хрома и циркония при высоких температурах, а также с тем, что незащищенные края позволили кислороду проникнуть между покрытием и циркониевой подложкой. Микроскопические исследования срезов образцов из сплава Zircaloy-4 с хромовым покрытием, нанесенным методом дугового испарения, показали наличие пузырей (рис. 1 [6]), которые образовывались либо в оксидном слое, либо в основном материале, но не на границе Zr–Cr [6]. Этот факт является косвенным подтверждением хорошей адгезии хромового покрытия, нанесенного данным способом.

В условиях АПТ образцы с хромовым покрытием, нанесенным методом физического осаждения из паровой фазы (ФОП), демонстрируют лучшую стойкость к окислению паром при 1200°C, а также в испытаниях на раздутие, при этом время до разрыва увеличивается в два раза по сравнению с образцами без покрытий [7–11]. Результаты испытаний в условиях АПТ и на растяжение, проведенные АО «ВНИИНМ» на различных материалах, также свидетельствуют о том, что лучшие термомеханические свойства демонстрируют образцы с покрытиями из чистого хрома и сплава FeCrAl с содержанием хрома 75%, в то время как многослойные покрытия из Cr–Al не выдержали испытаний – произошло их отслоение [12]. Цилиндрические цирконие-

вые образцы с хромовым покрытием, нанесенным в KAERI (Южная Корея) методом холодного напыления (МХН, cold spraying – CS), имели более высокую температуру раздутия и разрыва, а также более низкие значения окружной деформации и размера разрыва по сравнению с образцами без покрытий [13]. Результаты испытаний по нагружению внутренним давлением также продемонстрировали, что при нанесении хромового покрытия среднее время до разрыва оболочки ТВЭЛа увеличивается до 5 мин по сравнению с цирконием [14].

Для оценки влияния трещин на механические свойства оболочек ТВЭЛов в условиях АПТ представляют интерес испытания на высокотемпературное окисление циркониевых образцов с хромовым покрытием с нанесением на него царапин без повреждения циркониевой подложки. Процесс поглощения кислорода через дефекты покрытия привел к росту α -фазы, тогда как при неповрежденном покрытии окисления циркония не было замечено [15]. Однако покрытие хрома независимо от наличия на нем царапин значительно защищало от ускоренного поглощения кислорода и не приводило к снижению остаточной пластичности образцов.

1.2. Стали и сплавы

Различные исследования свидетельствуют о том, что с оболочками ТВЭЛов толерантного типа, выполненными из сталей и сплавов, могут возникнуть следующие проблемы: деградация механических свойств под действием нейтронного облучения; коррозионное растрескивание под напряжением (аустенитная сталь); низкотемпературное радиационное охрупчивание (ферритная сталь); снижение пластичности стали при температурах, характерных для нормальной эксплуатации ВВЭР (300–350°C) [16].

Результаты предварительных расчетов показывают, что при нормальных условиях облучения ТВЭЛы со стальными оболочками всех ти-

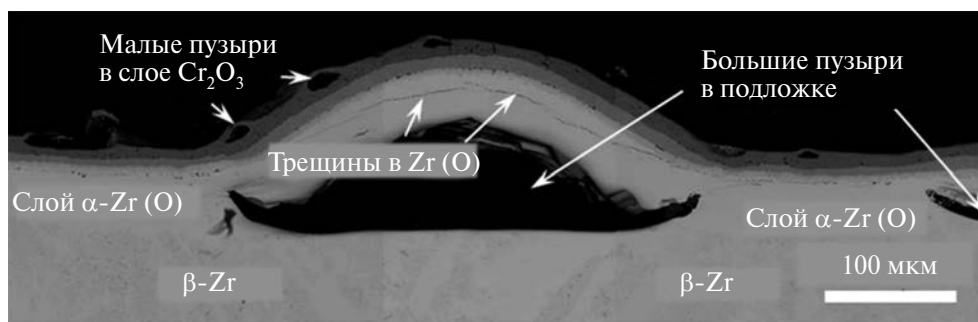


Рис. 1. Морфология поперечного сечения образцов с хромовым покрытием после окисления при 1200°C в течение 3 ч [6].

пов сталей толщиной 0.4 мм сохраняют свою форму [16]. ТВЭЛы со стальной оболочкой толщиной 0.35 мм из большинства ферритно-мартенситных сталей также сохраняют свою геометрию, однако при такой толщине существует вероятность потери формы, что требует проведения экспериментов на исследовательских установках [16]. Для повышения устойчивости формы требуется применение сталей с большей механической прочностью, используемых в быстрых реакторах, а также сталей, дисперсионно-упрочненных оксидами (ДУО).

Наличие зазора между оболочкой ТВЭЛа и топливной матрицей, который имеется изначально в ТВЭЛах ВВЭР, может снизить уровень растягивающих напряжений в оболочке ТВЭЛа и тем самым уменьшить коррозионное растрескивание. Кроме того, оболочки ТВЭЛов из некоторых марок аустенитной стали могут выдерживать увеличение диаметра на 0.5–1% при распухании топлива без разгерметизации даже с учетом коррозионного растрескивания под напряжением [16]. Применение покрытий и биметаллических оболочек (ферритно-мартенситная сталь снаружи, аустенитная сталь внутри) является одним из возможных вариантов предотвращения этого процесса.

Вхождение в состав ферритных сплавов хрома приводит к негативному явлению охрупчивания в определенном диапазоне температур из-за выпадения хрома в α -фазу [17]. Несколько компенсировать ухудшение свойств пластичности предлагается микродобавками легирующих элементов, использованием ДУО-стали с высокой жаропрочностью и коррозионной стойкостью или при помощи биметаллических оболочек [17].

Ферритные стали устойчивы к растрескиванию со стороны теплоносителя, а также к раздутию даже в условиях радиационного воздействия. Преимуществами сплава FeCrAl (класс ферритных сталей) являются следующие термомеханические свойства [18].

1. Низкий коэффициент теплового расширения ($12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в диапазоне температур 300–400°C [19] позволяет уменьшить изменение геометрической формы ТВЭЛов, вызванное температурными изменениями, а также снизить термические напряжения в элементах тепловыделяющих сборок (ТВС).

2. Более высокое значение коэффициента теплопроводности по сравнению с циркониевыми сплавами способствует более интенсивному отводу тепла в теплоноситель и снижению температуры топлива, что увеличивает его стойкость к растрескиванию.

3. Устойчивость к коррозионному растрескиванию под воздействием теплоносителя позво-

ляет избежать выхода радиоактивных элементов в теплоноситель.

4. Высокая коррозионная стойкость в условиях нормальной эксплуатации реактора обусловлена образованием оксида хрома.

5. Высокие прочностные качества — жаропрочность и сопротивление ползучести, позволяют изготавливать более тонкие оболочки ТВЭЛа для уменьшения абсорбции тепловых нейтронов.

К недостаткам сплава FeCrAl следует отнести анизотропию механических свойств и возможную потерю прочности и свойств ползучести после сварки плавлением [20]. Для сохранения остаточной пластичности при нормальной эксплуатации реактора к концу кампании общее содержание хрома с алюминием в составе стали должно быть не более 12% [21], тогда как для сплава FeCrAl такое содержание в два раза выше. Для лучшего понимания свойств сплава FeCrAl необходимо получить дополнительную информацию в виду отсутствия достаточного количества экспериментальных данных. В работе [17] отмечается неудачный опыт использования сплава FeCrAl в отечественных реакторах на быстрых нейтронах в связи с его охрупчиванием под воздействием облучения. Так, выпадение α -фазы хрома в процессе старения образцов при температурах от 450 до 600°C на протяжении 500 ч приводило к увеличению твердости и одновременно уменьшению пластичности и ударной вязкости [22].

Механические свойства зависят от конечной микроструктуры и условий обработки сплава. Хорошее сочетание прочности и пластичности в диапазоне температур 25–800°C показал сплав FeCrAl (Fe–13.5Cr–4.5Al–2Mo) за счет легирования Nb различной концентрации [23]. Микроструктура сплава FeCrAl, изготовленного при помощи порошковой металлургии, имеет пористость около 1 мкм и зерна около 2–10 мкм в диаметре с многочисленными оксидными включениями размерами менее 500 нм, которые богаты Zr, Hf, Ti и другими второстепенными оксидообразующими элементами [18]. В случае традиционной плавки микроструктура содержит меньшее количество оксидов, а также имеет более крупные зерна и меньшую пористость.

При изучении свойств сплава FeCrAl с гомотенным распределением оксидных наночастиц YAlO_3 и $\text{Y}_2(\text{Zr}0.6\text{Ti}0.4)_2\text{O}_4$ было установлено [24], что прочность сплава FeCrAl растет с увеличением плотности дисперсоидов (отдельных частиц нерастворимых компонентов в микроструктуре сплава) в объеме металла и числа дислокаций. Однако при высоких температурах разницы в прочности данных сплавов исчезает, что,

вероятно, связано с другим механизмом деформации — скольжением границ зерен. В [25] предлагается включить в состав сплава FeCrAl оксидные частицы Zr и Y_2O_3 для улучшения механических свойств. Отмечается, что необходимо тщательно контролировать содержание C и N, так как они связывают цирконий в труднорастворимые карбиды. В [25] также установлено, что содержание ниобия в сплаве FeCrAl должно быть не более 0.5%, поскольку при больших содержаниях Nb чрезмерный рост оксидной пленки Al_2O_3 вызывает ее растрескивание. Кроме того, с увеличением содержания Nb растёт содержание соединений Fe_2Nb , которые оказывают влияние на рекристаллизацию при повышенных температурах [23].

Аварийные режимы работы ядерного реактора, вызванные скачком реактивности (АСР, reactivity initiated accident — RIA), представляют серьёзную опасность, так как приводят к резкому термическому расширению топлива и его механическому взаимодействию с оболочкой ТВЭЛа. Эксперименты по циклическому осушению ТВЭЛОВ, вызванному ожидаемыми переходными режимами без аварийного останова ядерного реактора [26], свидетельствуют о лучших прочностных свойствах сплава FeCrAl (C26M) по сравнению с цирконием, поскольку он выдерживал большее количество циклов нагрев—охлаждение и показал большую прочность на разрыв (рис. 2 [26]). Результаты моделирования термомеханического поведения ТВС с оболочками ТВЭЛОВ из сплава FeCrAl с использованием расчетного кода «Bison» (Idaho National Laboratory) также свидетельствуют о

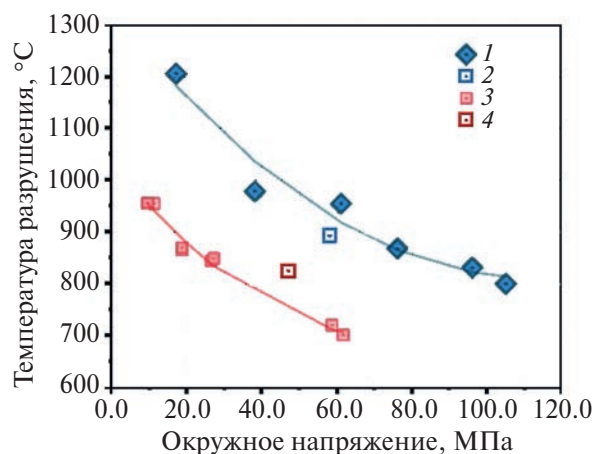


Рис. 2. Окружное напряжение при разрыве в зависимости от температуры разрыва для оболочек ТВЭЛОВ из сплавов C26M (1, 2) и Zircaloy-2 (3, 4) в условиях АПТ (Oak Ridge National Laboratory): 1 — C26M (АПТ), 2 — C26M (циклическое осушение), 3 — Zircaloy-2 (АПТ), 4 — Zircaloy-2 (циклическое осушение) [26].

том, что сплав FeCrAl не уступает, а в случае устойчивости к коррозии превосходит по характеристикам циркониевые сплавы [27].

Ожидается, что потеря механических свойств для оболочек ТВЭЛОВ из сплава FeCrAl не произойдет в течение более 100 лет хранения в сухих контейнерах [28]. Сплав FeCrAl содержит в своем составе Cr и Mo в достаточных количествах для обеспечения защиты от коррозии в бассейнах выдержки. Данный сплав не реагирует с водородом с образованием гидридов, которые могут сделать оболочку ТВЭЛОВ хрупкой [28]. Возникновения проблем, связанных с химическим воздействием продуктов ядерного деления на оболочки ТВЭЛОВ из FeCrAl, не ожидается, однако необходимо проведение дополнительных исследований для оценки поведения ядерного топлива и его химического взаимодействия с оболочками ТВЭЛОВ из сплава FeCrAl. Кроме того, согласно [28], ТВЭЛы с оболочкой из FeCrAl можно подвергать традиционной переработке, при этом значительных отличий от существующей системы Zr— UO_2 не наблюдается.

Еще одним вариантом оболочек ТВЭЛОВ толерантного типа является использование сплава 42ХНМ. Сейчас сплав 42ХНМ используется в качестве материала оболочек поглощающих элементов (ПЭЛОВ) системы управления и защиты (СУЗ) в реакторах типа ВВЭР-1000 с гарантированным сроком эксплуатации 15 лет [29, 30]. Также этот сплав используется в качестве конструкционного материала активной зоны (АЗ) атомных ледоколов. Предлагается использовать данный сплав в качестве оболочек ТВЭЛОВ в реакторах ВВЭР, а также в качестве оболочек ТВЭЛОВ дисперсионного типа для атомных станций малой мощности: от 50 МВт (реакторные установки РИТМ-200 и плавучий энергоблок) и до 50 МВт (АЗ реакторной установки «Шельф-М») [31, 32]. Испытания кольцевых и цилиндрических образцов, макетов ПЭЛОВ, а также ТВЭЛОВ с оболочкой из сплава 42ХНМ проводились в исследовательских реакторах БОР-60, СМ-2, МИР (АО «ГНЦ НИИАР») [29, 31, 33]. Физические свойства сплава 42ХНМ приведены в табл. 1 [31].

Достоинством сплава 42ХНМ являются его высокие кратковременная и длительная пластичности в облученном состоянии при температурах 300–400°C. Имитаторы ТВЭЛОВ с сердечником из распухающей нетопливной композиции на основе карбида бора и оболочкой из сплава 42ХНМ после облучения в реакторе СМ-2 сохранили герметичность с деформацией оболочек 8%, в то время как имитаторы ТВЭЛОВ с оболочкой из аустенитной стали разрушались при деформации 1–1.5% [31]. Струк-

Таблица 1. Физические свойства сплава 42ХНМ [31]

Плотность (при 20°C), см ³	8.1
Температура плавления, °C	1345
Сечение поглощения тепловых нейтронов, барн	4
Коэффициент теплопроводности в интервале 100–600°C, Вт/(м °C)	10–23
Коэффициент линейного расширения (при 100–800°C), 10 ⁶ град ^{–1}	15.1–18.4
Модуль упругости (при 20–700°C), ГПа	225–179
Теплоемкость (при 20–800°C), Дж/(моль град)	24.8–33.4

турная стабильность сплава сохраняется даже при длительном тепловом воздействии. Относительное общее удлинение в процессе старения при 450°C в течение 22500 ч изменилось несущественно (с 54.1 до 47.3%). Также отмечается, что сплав 42ХНМ обладает высоким сопротивлением усталости в необлученном и облученном состояниях [31].

К недостаткам данного сплава, которые могут ограничить его применение в качестве оболочек ТВЭЛов, относят большое сечение захвата тепловых нейтронов, меньшую по сравнению с цирконием температуру плавления и наличие относительно легкоплавких эвтектик [16]. Плавление 42ХНМ начинается при температурах 1400–1500°C, что ниже, чем у циркония (1800–1900°C). Однако разгерметизация оболочки ТВЭЛа под действием внутреннего давления газа происходит уже при 800°C, поэтому более высокая температура плавления для циркония не является ограничивающим фактором для использования сталей [17]. Кроме того, оксиды легирующих элементов сплава 42ХНМ имеют более высокую температуру плавления (1955°C у NiO, 2335°C – Cr₂O₃, 2050°C – Al₂O₃). Образование этих оксидов при значительном окислении может повысить температуру плавления образующегося композита [16]. При аварии типа АПТ циркониевые оболочки ТВЭЛов достигают температуры плавления примерно на 100 с раньше, чем оболочки ТВЭЛов из 42ХНМ, что связано с протеканием пароциркониевой реакции, несмотря на более высокую температуру плавления циркония [34].

При аварии типа АПТ необходимо обеспечивать пластичность материалов оболочек ТВЭЛов. Исследования механических свойств и структуры сплава 42ХНМ в исходном состоянии и после облучения в исследовательском реакторе БОР-60 с натриевым теплоносителем показали, что облучение улучшает механические свойства сплава при температурах до 700°C [33]. Пла-

стичность сплава 42ХНМ после облучения снизилась, однако оставалась удовлетворительной для рабочих температур водо-водяного реактора [33]. Причиной снижения пластичности 42ХНМ после облучения может являться напряженно-деформированное состояние ТВЭЛов в процессе эксплуатации.

Снижение пластических свойств сплавов, имеющих никель в составе, зависит не только от состава таких сплавов, но и от их структурного и фазового состояний. В работе [35] предполагается, что снижение пластичности сплава 42ХНМ в связи с высокотемпературным радиационным охрупчиванием может возникать из-за выделения хрупкой α -фазы хрома на границах зерен. В [36] собраны имеющиеся данные по термомеханическим свойствам хромоникелевых сплавов. Характер разрушения зависит как от облучения, так и от температуры сплава. Так, в необлученном состоянии во всем диапазоне температур отжига наблюдается преимущественно вязкое транскристаллитное разрушение с высокой пластичностью. В облученном состоянии происходит вязкое транскристаллитное разрушение до 500°C, которое меняется на хрупкое межзеренное с дальнейшим увеличением температуры до 850°C. Основными факторами, совместно снижающими когезивную прочность границ зерен и способствующими хрупкому разрушению облученного сплава 42ХНМ в условиях длительных и коротких отжигов в интервале температур 600–800°C, могут выступать [37]:

- образование по границам зерен зоны прерывистого распада;
- выделение по границам зерен фазы α -Cr. Коэффициент термического растяжения α -Cr почти в два раза меньше, чем у 42ХНМ [38];
- появление пор по границам зерен;
- образование карбидных фаз (Cr,Ni)₂₃C₆ на границах зерен.

Вышеуказанные факторы представлены на рис. 3 [36] в виде изменения пластичности облученного сплава 42ХНМ после коротких отжигов и объемной доли элементов микроструктуры, снижающих когезивную прочность границ зерен, от температуры изотермического отжига.

Микроструктурные исследования 42ХНМ до и после облучения методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии показали, что нитриды титана были устойчивы на границе и внутри аустенитных зерен при нейтронном облучении [39]. Анализ химического состава областей вблизи границ аустенитных зерен свидетельствует об обеднении границ зерен никелем и обогащении хромом после нейтронного облучения [39]. Также после облучения наблюдались дислокационные

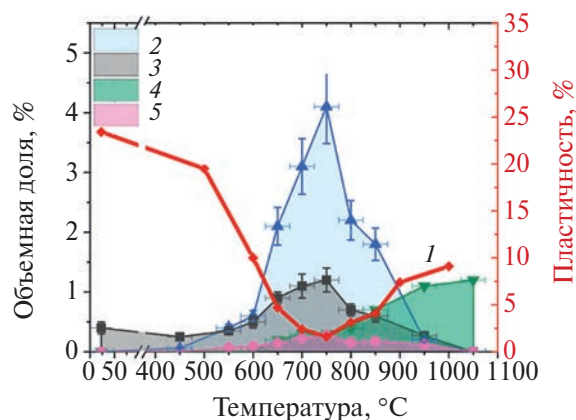


Рис. 3. Зависимость пластичности облученного сплава 42ХНМ (1) и объемной доли элементов микроструктуры от температуры испытаний: 2 — зоны прерывистого контакта, 3 — α -Cr, 4 — поры, 5 — (Cr, Ni)₂₃C₆ [36].

петли Франка и газовые поры (при невысокой температуре облучения 300–350°C).

Образцы из сплава 42ХНМ с содержанием азота 0.01–0.18% проявляют высокую структурную стабильность и свойства после длительного термического воздействия при 350–450°C по сравнению со свойствами сплава, содержащего азот в количестве 0.05–0.06% [40]. Кроме того, с увеличением содержания азота растет эквикогезивная температура (температура, при которой прочность зерен металла и их границ становится одинаковой). В структуре образцов с высоким содержанием азота в условиях облучения наблюдаются процессы ближнего порядка (упорядоченность во взаимном расположении атомов или молекул в веществе, которая повторяется только на расстояниях, соизмеримых с расстояниями между атомами). Эти процессы приводят к увеличению интенсивности рекомбинации радиационных дефектов, и, как следствие, сплав в меньшей степени становится подвержен радиационному охрупчиванию [40].

В [41] представлены результаты послереакторных исследований поглощающих стержней СУЗ ВВЭР-1000 с ПЭЛами конструкции 2173.00.000 с оболочкой из сплава 42ХНМ после эксплуатации в течение 10 лет на Калининской АЭС. Оболочка из 42ХНМ предпочтительнее стали 06Х18Н10Т, использовавшейся до 2000-х гг. в конструкции 2145.00.000¹, поскольку она в меньшей степени подвержена радиационному охрупчиванию. Нарушения формы, наличия трещин, механических и коррозионных повреждений выявлено не было. Металлографические исследования как оболоч-

ки, так и сварных соединений ПЭЛов из 42ХНМ также не выявили дефектов, а испытания на разрыв кольцевых образцов свидетельствовали о сохранении деформационной способности с вязким характером разрушения [41].

1.2.1. Молибден. Молибден имеет высокую теплопроводность и сохраняет хорошую механическую прочность при высоких температурах (1000°C и выше), что может помочь сохранить геометрию ТВЭЛа, предотвращая раздутие и разрыв [28]. Такие свойства позволяют избежать разрыва ТВЭЛов в случае АПТ. Однако молибден имеет серьезные недостатки [28]:

- сложность в изготовлении тонкостенных молибденовых труб из-за проблем со сваркой;
- низкая стойкость к окислению;
- коррозия в воде в условиях эксплуатации реактора;
- высокая летучесть в окислительной среде при температуре > 500°C;
- радиационное охрупчивание;
- высокое значение сечения захвата тепловых нейтронов по сравнению с цирконием (более чем в 10 раз).

Учитывая механические свойства молибдена, можно уменьшить влияние захвата нейтронов, сделав оболочки ТВЭЛов более тонкими [42]. Предполагается, что ТВЭЛы с толщиной оболочки 0.2 мм частично компенсируют потерю реактивности [43]. Также исследования в реакторе «Halden» (Норвегия) показывают, что молибден высокой чистоты может сохранять небольшую остаточную пластичность, что дает возможность для дальнейшего усовершенствования [44, 45].

1.2.2. Карбид кремния. Оболочки ТВЭЛов на основе SiC демонстрируют значительно лучшую износостойкость по сравнению с оболочками из сплава Zirlo [46]. При этом по сравнению со сплавом Zirlo для карбида кремния наблюдалось снижение коэффициента объемного износа на 40–95% при трении о решетку из сплава Zirlo, дополнительно с этим значительно уменьшается износ самой решетки [46]. Предварительное окисление поверхности также способствует повышению износостойкости [46]. Эксперименты, направленные на сравнение прочностных характеристик облученных и необлученных образцов SiC при температурах до 1350°C [47], показали, что максимальное внутреннее давление и разрушающее напряжение соотносятся как 4 : 1. Эти значения для облученного и необлученного SiC одного порядка, однако для облученного материала в среднем немного выше.

Экспериментальных работ, направленных на изучение взаимодействия топлива с оболочкой ТВЭЛа из SiC, вызванного резким термическим расширением топлива в случае АСР, доста-

¹ ПЭЛы с поглощающим сердечником из порошка карбида бора и оболочкой из нержавеющей стали 06Х18Н10Т.

точно мало. Эксперименты на разрыв внутренним давлением демонстрируют, что оболочка из SiC характеризуется низкой деформацией разрушения [48]. Для композитов SiC/SiC ожидае-

мая деформация разрушения 0.57–1.2% аналогична ожидаемой деформации, вызванной тепловым расширением топливной таблетки, в предположении отсутствия зазора между оболочкой ТВЭЛа и топливной матрицей [48]. Следовательно, ТВЭЛы с оболочкой из композита SiC/SiC должны быть спроектированы таким образом, чтобы уменьшить возможные эффекты из-за перекрытия зазора во время постулируемой аварии АСР.

Использование рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) позволило получить трехмерные изображения оболочки ТВЭЛа из SiC, находящейся под внутренним давлением, в том числе в момент разрушения (рис. 4а, 4б [49]). Была зафиксирована овализация образца, когда поперечное сечение принимало форму эллипса. Точные измерения деформации во время испытания на разрыв выявили неравномерную окружающую деформацию, являющуюся причиной неравномерного распределения докритического растрескивания, что может повлиять на герметичные свойства и прочность композитной оболочки ТВЭЛов.

Эксперименты, воспроизводившие условия аварии типа АПТ (цилиндрические образцы подвергаются внутреннему давлению до 16 МПа в условиях окисления до 1200°C в атмосфере водяного пара), демонстрируют, что в указанном диапазоне температур и давлений образец из композитного SiC не разрушается [50]. В этой связи образцы из SiC испытывались на установке с расширяющимся ниобиевым сердечником, что позволило увеличить температуру экспериментов до 1900°C. Композитная оболочка из SiC сохраняла не менее 90% прочности при температурах до 1650°C и не менее 60% прочности при 1920°C (рис. 5 [50]). В этой же работе отмечено, что образец с хромовым покрытием разрушался при более высоких температурах и давлениях, чем образец из Zircaloy-4 [50]. Образец из сплава FeCrAl разрушается при высоких температурах (900–1200°C) под относительно невысокими давлениями (до 6 МПа). При более низких температурах разрушение происходит при схожих давлениях, что и для образца с хромовым покрытием (6–12 МПа).

2. ТЕПЛОГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА

2.1. Критический тепловой поток

Переход от пузырькового кипения к пленочному имеет явно выраженный кризисный характер: при небольшом увеличении теплового потока качественно изменяются механизмы теплообмена, новое равновесное состояние устанавливается при сильно отличающемся от исходного зна-

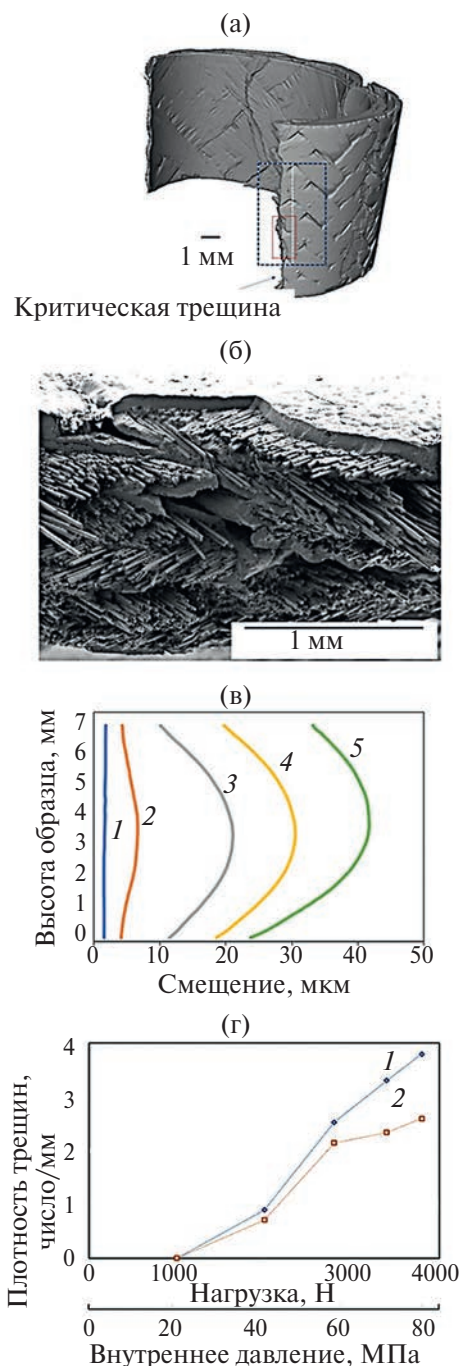


Рис. 4. Визуализация образца SiC методом РКТ (а), (б) и (в) влияние приложенной нагрузки на радиальные смещения (вертикальная плоскость): 1 – 1000 Н, 2 – 2000, 3 – 2800, 4 – 3400, 5 – 3800; (г) зависимость плотности осевых трещин от приложенной нагрузки на наружной и внутренней поверхностях, осредненной по всей окружности: 1 – внутренняя поверхность, 2 – внешняя поверхность [49].

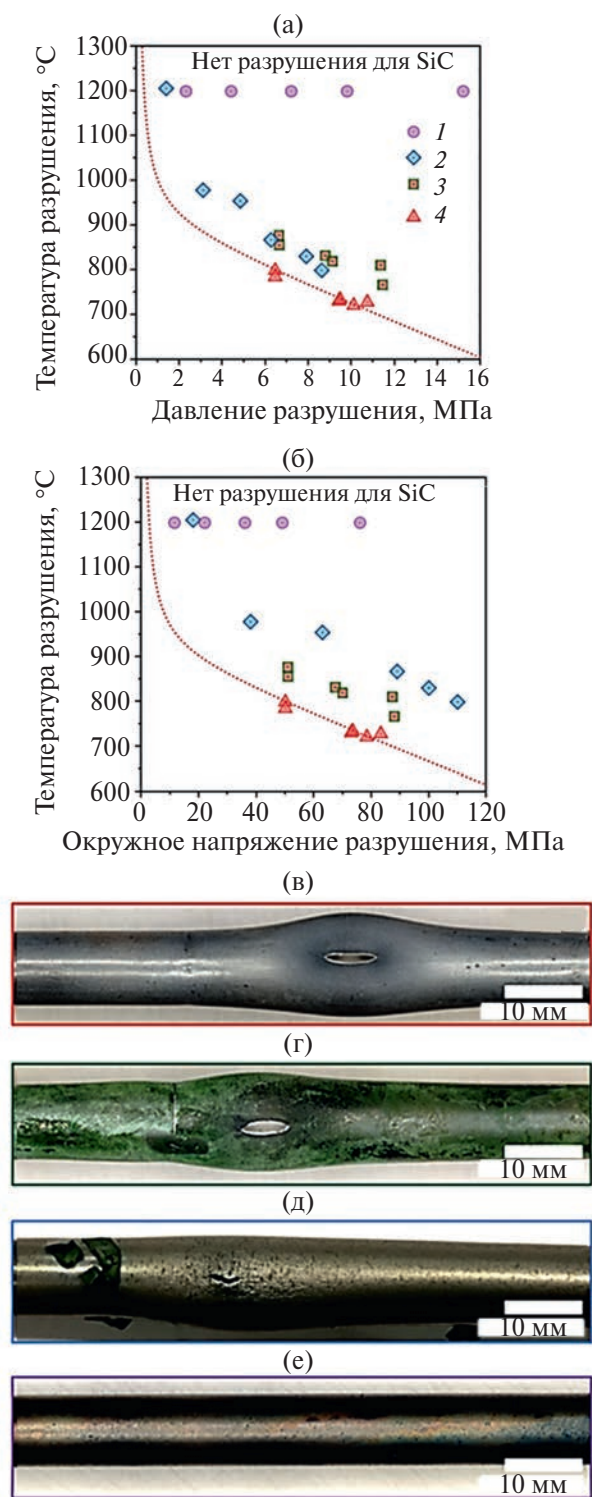


Рис. 5. Взаимосвязь между температурой, давлением разрыва (а) и окружным напряжением разрушения (б) для оболочек из SiC (1), сплава FeCrAl (2), Zircaloy-4 с хромовым покрытием (3), Zircaloy-4 (4) во время испытаний на разрыв АПТ; фотографии образцов после испытаний: (в) Zircaloy-4, температура разрыва – 800°C, давление разрыва – 6.4 МПа; (г) Zircaloy-4 с хромовым покрытием, 878, 6.6; (д) сплав FeCrAl, 868, 6.3; (е) SiC, не указана, 7.2 [50].

чения температурного напора ($\Delta T = T_w - T_s$). Критический тепловой поток (КТП) в большинстве случаев устанавливает допустимый предел безаварийных технологических режимов, поскольку превышение этого значения ведет к пленочному кипению и значительному повышению температуры оболочки ТВЭЛа, что приводит к ее разрушению. В атомной энергетике КТП оценивается как основной критерий запаса надежности в легководных реакторах [51]. Достижение КТП влияет на развитие аварийных событий, а также на характеристики безопасности реактора.

Существуют две основные теории, описывающие кризис пузырькового кипения: гидродинамическая модель и модель роста сухих пятен [52–54]. О влиянии поверхности на КТП написано большое количество работ и обзоров, например, [55, 56]. Однако при изучении влияния на КТП новых материалов и свойств поверхности, не отраженных в моделях кризиса, необходимо проведение экспериментальных исследований. Далее в качестве первого приближения к реальным процессам приведены работы по исследованию КТП на материалах ТТ, полученных в стационарных условиях. Стоит отметить, что такие эксперименты дают только качественное представление о развитии кризисных явлений в АЗ реактора и влиянии на них материала оболочки ТВЭЛов. Информация по экспериментальным исследованиям КТП представлена в табл. 2.

На возникновение кризиса влияет большое количество факторов, в том числе со стороны теплоотдающей поверхности: шероховатость и смачиваемость. Еще полвека назад [57] было показано, что смачиваемость влияет на КТП. Аналогичные результаты были получены в [58] при использовании трубок и пластинок из нержавеющей стали с различным способом обработки поверхности. Материал оказывает влияние на КТП и при кипении криогенных жидкостей [59]. Систематический анализ влияния тепловой активности материала на КТП представлен в [60], где показано, что с уменьшением тепловой активности $\sqrt{\rho c \lambda}$ (ρ – плотность, c – теплоемкость, λ – теплопроводность) КТП также уменьшается.

В [61] представлен анализ влияния материалов оболочек ТВЭЛов ТТ на теплообмен и гидродинамику при кипении. Результаты продемонстрировали рост шероховатости и уменьшение контактного угла смачивания на образцах после испытаний. Было выявлено, что статический контактный угол уменьшается с ростом температуры и давления, и это падение более выражено для шероховатых и окисленных образцов. Исследования по кипению при атмосферном давлении на образцах из Zirlo, Zirlo + Cr, Zirlo + FeCrAl, AISI304, латуни продемонстри-

Таблица 2. Экспериментальные исследования КТП на материалах толерантного топлива применительно к оболочкам ТВЭЛов

Материал	Образцы	Жидкость	Условия испытаний	КТП, кВт/м ²	Ссылка
Zircaloy-4, необлученный	Плоские образцы	Насыщенная де-ионизированная вода	Кипение в большом объеме, атмосферное давление	784.14	[64]
Zircaloy-4, облученный				749.66	
Zircaloy-4 + Cr (МХН), 30 мкм, необлученный (плоские образцы)				711.67	
Zircaloy-4 + Cr (МХН), 30 мкм, облученный				676.83	
316L	Вертикальные трубки	Насыщенная вода	Кипение в большом объеме, атмосферное давление	700	[65]
316L + Cr (МР), 1.5 мкм				850	
316L + FeCrAl (МР), 1.5 мкм				840	
Нержавеющая сталь				1020	
Нержавеющая сталь + SiC (ФОП), 0.4–1 мкм	Плоские образцы	Насыщенная де-ионизированная вода	Кипение в большом объеме, атмосферное давление	1230–1470	[68]
Нержавеющая сталь + Cr (ФОП), 1–10 мкм				700	
Zircaloy-4	Цилиндры	Насыщенная де-ионизированная вода	Кипение в большом объеме, атмосферное давление	635	[69]
SiC				1037	
AISI316, FeCrAl	Вертикальная труба	Недогретая вода, 40°С на входе	Поток жидкости (300 и 1000 кг/м ² с), атмосферное давление	2200, 3400 (стационарный режим); до 2500 и 4600 (нестационарные режимы)	[73]
Zircaloy-4	Стержни	Недогретая вода, 24°С на входе	Поток жидкости (750 кг/м ² с), атмосферное давление	2700	[76]
Zircaloy-4 + Cr (ФОП)				2600	
Zircaloy-4 + Cr (МХН)				2300	
Zircaloy-4				1462, 1987	
Zircaloy-4 + ZrSi ₂ (МР), 0.9 мм	Плоские образцы	Вода	Поток жидкости (300 и 500 кг/м ² с), атмосферное давление	1856, 2090	[77]
Zircaloy-4 + ZrSi ₂ (электроосаждение), диаметр частиц $d_p = 3.42$ мкм и толщина $\delta_p = 2.71$ мкм; $d_p = 3.42$, $\delta_p = 4.37$; $d_p = 4.63$				2064, 2352, 2705	
Zircaloy-4				2370	
Zircaloy-4 + Cr (МХН, грубодисперсное)				2100	
Zircaloy-4 + Cr (МХН, мелкодисперсное)	Плоские образцы	Недогретая вода (недогрев на входе 80 К)	Поток жидкости (750 кг/(м ² с)), давление на выходе – 116 кПа	2350	[82]
Zircaloy-4 + Cr (ФОП)				2300	
Zirlo	Стержни	Недогретая вода (недогрев на входе 4 К)	Поток жидкости (2075 кг/(м ² с)), давление – 15.5 МПа	2500	
Zirlo + Cr (МХН)				2500	
Сплав FeCrAl (APMT: Fe–21Cr–5Al–3Mo)	Стержни	Недогретая вода (недогрев на входе 12, 20, 30 К)	Поток жидкости (2712 кг/(м ² с)), давление – 15.5 МПа	1500, 1700, 2100	[83]

ровали рост КТП с увеличением тепловой активности металла. В [62] установлено, что различные покрытия могут изменять температурный напор для данного теплового потока как в сторону его увеличения, так и в сторону уменьшения. В [63] наблюдался рост КТП при кипении в большом объеме за счет наличия шероховатости на покрытиях из Cr и CrAl, которые были нанесены на образцы из нержавеющей стали. Авторы сделали вывод, что на КТП существенно влияет рост сухого пятна, и этот рост интенсивнее на покрытиях с лучшей смачиваемостью. Для облученных образцов с покрытием из Cr, нанесенным методом МХН, наблюдается уменьшение смачиваемости по сравнению с необлученными образцами, при этом снижается КТП (табл. 2) [64]. Шероховатость поверхностей значительно не изменилась после облучения, максимальную шероховатость имел необработанный образец.

Для покрытий из FeCrAl и Cr, нанесенных методом МР, наблюдалось увеличение КТП почти на треть по сравнению с базовой поверхностью из нержавеющей стали (рис. 6 [65], табл. 2) [65]. Как отмечают авторы [65], это связано не с теплофизическими характеристиками покрытий, а с их структурой, полученной в процессе нанесения. Интересно отметить, что в некоторых работах, например в [66], значения КТП для гидрофобных и гидрофильных поверхностей практически одинаковы, что выглядит странно, поскольку не демонстрирует отрицательного влияния гидрофобности поверхности. В [67] КТП на гидрофобной поверхности почти в шесть раз ниже, чем на гидрофильной.

Для покрытий из карбида кремния (SiC) на нержавеющей стали экспериментально зафиксированы более высокие значения КТП, чем на стальной пластине и пластине, покрытой хромом (табл. 2) [68]. Кроме того, для SiC выявлен рост КТП с увеличением толщины покрытия. Авторы объяснили полученные результаты более высокой смачиваемостью SiC. Экспериментальные результаты, полученные на цилиндрах из сплава Zircaloy-4 и SiC, продемонстрировали, что средние значения КТП для образца из SiC на 63% выше по сравнению с Zircaloy-4 (табл. 2) [69]. Это вызвано более высокой теплопроводностью SiC, что препятствует появлению сухих пятен в процессе пузырькового кипения [70]. Кроме того, поверхность из SiC была более шероховатая. Стоит отдельно отметить тот факт, что образцы из SiC не разрушались после возникновения кризиса кипения и сохраняли свою геометрическую и структурную целостность [69].

Наибольшую ценность представляют экспериментальные и численные результаты, приближенные к реальным условиям, которые учиты-

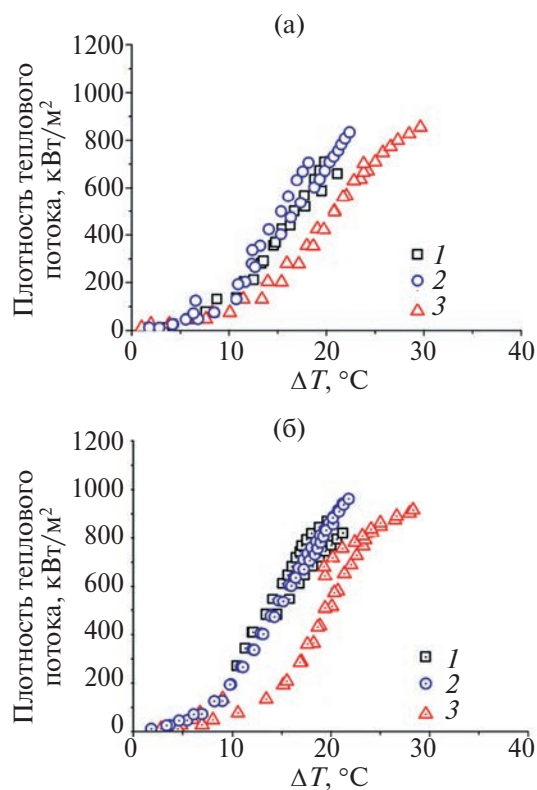


Рис. 6. Кривые кипения: 1 — нержавеющая сталь; 2, 3 — покрытия из сплава FeCrAl и Cr; обработка наждачной бумагой зернистостью 800 (SP800) (а) и 60 (SP60) (б) [65].

вают нестационарность процесса. Как известно, значения КТП при нестационарном набросе мощности могут отличаться от стационарных значений КТП [71]. Течение теплоносителя увеличивает коэффициент теплоотдачи (КТО) однофазной конвекции, тем самым уменьшая перегрев стенки. Это приводит к тому, что начало кипения в потоке жидкости происходит при тем больших тепловых потоках, чем выше скорость жидкости. На КТП оказывает влияние и геометрия ТВС, обычно кризис возникает в узких зазорах [71].

2.2. Аварии, вызванные скачком реактивности

Экспериментальные данные по КТП в потоке теплоносителя являются более приближенными к реальным условиям, а КТП при нестационарных условиях могут быть полезны при анализе аварий типа АСР и АПТ. Резкий выброс регулирующего стержня может послужить причиной кратковременного экспоненциального роста мощности продолжительностью около 10 мс [72]. Такое увеличение мощности вызывает рост температуры оболочки ТВЭЛа, на которой может произойти вскипание теплоносителя. Если при этом будет достигнут критический тепло-

вой поток, то ухудшенный отвод тепла в режиме пленочного кипения может привести к сильному перегреву оболочки ТВЭЛа вплоть до ее плавления. Для исследования эффекта нестационарного наброса мощности в условиях вынужденного течения теплоносителя в трубах из нержавеющей стали и FeCrAl были выполнены экспериментальные работы [73]. При высоких массовых расходах нестационарный КТП имел более высокие значения по сравнению со стационарным КТП (табл. 2).

Эксперименты, проведенные в [74] при вынужденном течении в трубе с постоянным нагревом, показали, что для сплава FeCrAl значения КТП превышают значения, приведенные в скелетных таблицах [75]. Кроме того, КТП для сплава FeCrAl превосходят КТП, достигнутые для циркония и Inconel. Дополнительно были проведены эксперименты с импульсным набросом мощности на трубке из FeCrAl. Результаты продемонстрировали рост КТП на 39% по сравнению со скелетными таблицами и на 23% по сравнению с КТП для FeCrAl при постоянном тепловыделении [74]. В работе [76] изучалась теплоотдача при кипении в потоке недогретой воды (табл. 2). С использованием волоконно-оптических датчиков выявлена неравномерность температурного профиля для образца с хромовым покрытием. Для образца с покрытием из Cr, нанесенного методом МХН, КТП имел самое низкое значение, что связано с его плохой смачиваемостью.

Экспериментальные результаты [77] демонстрируют существенный рост КТП при вынужденном течении воды (до 156%) с увеличением пористости покрытия $ZrSi_2$, нанесенного на Zircaloy-4 (табл. 2). Стоит отметить, что влияние пористого покрытия на КТП изучается достаточно давно. Аналогичные результаты были получены при кипении фреона и азота на пористых покрытиях в большом объеме [78]. В экспериментах КТП увеличивался с ростом пористости и среднего радиуса пор. Стоит отметить, что на КТП на пористых покрытиях влияет режим течения теплоносителя. Исследования, проведенные в [79] по влиянию капиллярно-пористой вставки на КТП в широком диапазоне массовых скоростей (от 1000 до 2000 кг/м²с), паросодержаний (от –0.85 до 1) и при давлениях (до 13 МПа), показали, что наличие пористой вставки неоднозначно влияет на КТП. Воздействие вставок зависит от большого числа параметров и оказывается эффективным только в области высоких скоростей и положительных паросодержаний. В [80] показано, что пористые покрытия весьма существенно изменяют механизмы влагообмена и кризиса осушения в дисперсно-кольцевых потоках. Стоит отметить, что шероховатость по-

верхности не оказывает значительного влияния на кризис теплообмена. Это подтверждено работами, проведенными на большом количестве образцов с различной шероховатостью [81].

Особое внимание стоит уделить совместной работе трех американских институтов [82], в которой представлены результаты экспериментальных исследований кризиса теплообмена на материалах ТТ с хромовым покрытием (см. табл. 2). Эксперименты продемонстрировали отсутствие существенной разницы в КТП между циркониевым и хромовым покрытием как при низких, так и при высоких приведенных давлениях. Эксперименты в условиях нарастающего теплового потока показали, что шероховатость поверхности (гладкая на наномасштабе 0.01 мкм и шероховатая на 0.3 мкм) влияния не оказывает. Наличие загрязнений по поверхности теплообмена также не оказывает влияние на возникновение и величину КТП. Работа [83] дополняет вышеописанные исследования экспериментами на сплаве FeCrAl (см. табл. 2). Существенных различий в величине КТП для выбранных материалов зафиксировано не было. Послетестовый рентгенографический и оптический анализ продемонстрировал, что материалы ТТ выдерживают кратковременные переходные процессы при кризисах практически без повреждений, тогда как существующие циркониевые оболочки ТВЭЛов показывают значительное окисление [83].

При малом количестве экспериментальных данных интерес представляют численные исследования. В [84] представлены результаты численного моделирования в программе «COBRA-EN» условий АСР с использованием материалов ТТ. Результаты расчетов показывают, что максимальная температура оболочки ТВЭЛа и центра топлива может быть снижена при использовании в качестве материалов оболочки ТВЭЛа сплава FeCrAl и композитов SiC/SiC по сравнению с цирконием. Результаты моделирования с использованием программ «Relap5/Mod3.4» и «COBRA-EN» демонстрируют уменьшение максимальной температуры оболочки ТВЭЛа и топлива для сплава FeCrAl и рост температур при использовании облученного SiC в условиях АСР [85]. Обнаружено, что при увеличении длины канала при аварии с вводом реактивности максимальная температура оболочки ТВЭЛа снижается. В [86] представлены результаты численных исследований в программах «DRAGON-V4.1» и «PARCSV2.6» аварийных ситуаций в реакторе малой мощности типа SMART [87] с использованием ТТ (оболочки ТВЭЛов из SiC и FeCrAl). В АЗ реактора размещаются 57 ТВС с квадратной решеткой, каждая из которых содержит 17 × 17 топливных стержней. Для

корректности теплогидравлических расчетов использовали такие теплофизические свойства SiC и FeCrAl, как удельная теплоемкость и теплопроводность при различных температурах, заимствованных из [88]. Необходимо отметить сложное поведение коэффициента теплопроводности SiC, имеющего значительные отличия для необлученного и облученного SiC [89]. В [86] анализировалась авария типа АСР, имитирующая отказ в верхней части корпуса реактора, где крепится механизм привода управляющего стержня. Наибольший скачок мощности наблюдается при использовании в качестве оболочек ТВЭЛов SiC (на 5% больше), а минимальный – при использовании сплава FeCrAl, что связано с различной поглощающей способностью данных материалов. Результаты моделирования свидетельствуют о том, что осевое распределение мощности и температуры в начале и середине цикла для трех видов оболочек ТВЭЛов очень близко, однако в конце цикла распределение температуры оболочек ТВЭЛов из SiC и Zircaloy сильно отличается от распределения температуры FeCrAl. Продолжительность цикла работы реактора максимальна при использовании SiC в оболочках ТВЭЛов и минимальна для сплава FeCrAl. Результаты трехмерного моделирования с использованием программы «PARCS» режимов аварий типа АСР демонстрируют схожее нейтронно-физическое поведение при АСР для оболочек ТВЭЛов из SiC/SiC и оболочек из сплава Zircaloy [90]. Результаты расчетов, выполненных для оболочек из сплава FeCrAl, указывают на аналогичное выделение энергии, но с более короткими импульсами большей амплитуды.

2.3. Аварии с потерей теплоносителя

Классическим примером аварии типа АПТ является авария с гильотинным разрывом ГЦТ, которая приводит к осушению АЗ реактора. При этом реакторы продолжают генерировать значительное количество тепла за счет процессов радиоактивного распада в топливе. Без отвода тепла повышение температуры АЗ реактора может привести к разрушению оболочек ТВЭЛов и выбросу радиоактивности в теплоноситель [72]. Для охлаждения АЗ срабатывают защитные системы и происходит залив водой из системы аварийного охлаждения АЗ реактора. В процессе залива на поверхности ТВЭЛов наблюдаются все режимы кипения от пленочного до пузырькового. Необходимо проанализировать влияние свойств новых материалов ТТ на теплообмен при охлаждении в случае повторного залива АЗ реактора. Понимание закономерностей нестационарного пленочного кипения недогретой жидкости и возможность точ-

ного предсказания температуры перехода к интенсивному режиму охлаждения T_{tr} даст более полную информацию о влиянии материалов ТТ на аварийные ситуации типа АПТ.

В экспериментах по охлаждению циркониевых образцов с хромовым покрытием в насыщенной воде установлено, что T_{tr} образца без защитного покрытия увеличивалась из-за окисления поверхности (табл. 3) [91]. Действительно образование оксидного слоя приводит к уменьшению тепловой активности поверхности, а также к росту ее шероховатости [92]. Хром более устойчив к окислению по сравнению с цирконием, в связи с чем T_{tr} при охлаждении образца с хромовым покрытием не менялась при повторных экспериментах. Также для образца с хромом период пленочного кипения составляет более продолжительное время, что авторы связывают с более высокой теплопроводностью хрома и большим объемом образца с покрытием по сравнению с образцом из сплава Zircaloy-4 без покрытия (что вызывает недоумение ввиду ничтожности прибавки к массе образца за счет тонкого покрытия).

Более приближенные к реальным условиям эксперименты были выполнены группой корейских исследователей (табл. 3) [93]. Экспериментальные результаты по охлаждению трубчатых образцов с хромовым покрытием на нержавеющей стали в потоке воды продемонстрировали интенсификацию процесса охлаждения образцов с ростом недогрева жидкости. В условиях пленочного кипения насыщенной жидкости различий между охлаждением образцов в отсутствие и с нанесенным покрытием (в том числе окисленным) не наблюдалось. При наличии недогрева быстрее охлаждался образец с предварительно окисленной поверхностью. Стоит отметить, что T_{tr} у всех типов поверхностей отличается не более чем на 50 К. По всей видимости, это объясняется доминирующим влиянием вынужденного движения жидкости, при котором эффект состояния поверхности менее заметен по сравнению с условиями охлаждения в большом объеме.

При охлаждении образцов из сплава FeCrAl в воде с небольшим недогревом значительного влияния шероховатости ($R_a = 0.2$ и 1.6 мкм) не выявлено (табл. 3) [94]. С ростом недогрева наблюдается увеличение T_{tr} . Качественный анализ поведения межфазной границы жидкость–пар на основе обработки кадров видеосъемки демонстрирует уменьшение толщины паровой пленки с ростом недогрева жидкости и увеличением шероховатости образцов. Авторами [94] также предложена корреляция для числа Нуссельта Nu в режиме устойчивого пленочного кипения на основе комбинации безразмерных чисел подобия Прандтля Pr , Грасгофа Gr и

Якоба Ja. Влияние тепловой активности металла и оксидного слоя на его поверхности отмечено в работе [95] при охлаждении образцов из сплавов FeCrAl и Zircaloy-4 в воде с небольшим недогревом (см. табл. 3). Влияние тепловой активности тем заметнее, чем больше недогрев воды. Влияние шероховатости и окисления также демонстрируется в [96] при охлаждении циркониевых образцов в воде. Наблюдается рост T_{tr} на шероховатом образце, а также T_{tr} увеличивалась с ростом толщины оксидного слоя (рис. 7б [96], табл. 3). В [97] окисленное хромовое покрытие показало более высокую скорость охлаждения, чем окисленное покрытие из FeCrAl, хотя образец с покрытием из FeCrAl до окисления имел более высокую T_{tr} . Авторы отмечают влияние смачивания и окисления поверхности. В работе [98] также демонстрируется влияние недогрева жидкости при охлаждении материалов ТТ (FeCrAl, SiC) при сопоставлении с данными, полученными для насыщенной жидкости [96] (рис. 7а [96, 98]). Это связано с ростом КТО при устойчивом пленочном кипении за счет уменьшения толщины паровой пленки и вклада свободной конвекции у межфазной границы [99, 100].

В [98] представлены результаты численного моделирования условий залива камеры снизу при аварии с большой течью теплоносителя с помощью программы «MARS 3D». Результаты моделирования также выявили уменьшение времени охлаждения с ростом недогрева воды. Однако наблюдается различие в значениях T_{tr} , полученных при проведении расчетов в программе «MARS 3D» и в эксперименте на SiC. Стоит отметить, что все модели, заложенные в расчетные коды, качественно отражают рост T_{tr} с уменьшением тепловой активности материала. Все эксперименты были проведены для чистых поверхностей без

окалины, что отличает их от реальных условий, при этом были измерены характеристики поверхности до и после экспериментов. Так, у всех образцов увеличивалась шероховатость и толщина оксидного слоя, а контактный угол смачиваемости уменьшался. Это необходимо учитывать в подобном рода экспериментах и при моделировании аварийного залива АЗ реактора.

При охлаждении высокотемпературных образцов (2000°C) SiC триплексной структуры в воде с недогревом 10 К отмечены огромные термомеханические напряжения, которые испытывает образец [101]. Рентгеновское исследование показало, что трещины в основном образуются во внутреннем монокристаллическом слое SiC. При этом 75% образцов не разрушились после охлаждения в воде, хотя рентгеновское исследование показало в них наличие трещин. Высокотемпературный нагрев образцов проходил без изменения формы образцов и оплавления, что подтверждает отличную стойкость SiC в условиях аварии АПТ. В [102] поверхность образца из SiC была значительно повреждена после экспериментов по охлаждению и содержала микротрещины, язвы и пористый оксидный слой. Трещины были вызваны термическим ударом при охлаждении от высоких начальных температур образца, что обусловлено низкой трещиностойкостью SiC, а образование язв и пористого оксидного слоя на SiC связано с его высокотемпературным окислением в среде водяного пара. Пористый оксидный слой образовывался по двум причинам: увеличение скорости испарения SiO_2 и разрушение SiO_2 вследствие теплового удара. Такой пористый оксидный слой выступает в качестве низкотеплопроводного шероховатого покрытия. При этом наблюдалось уменьшение общего времени охлаждения SiC с ростом толщины оксидного слоя. Как показывают рабо-

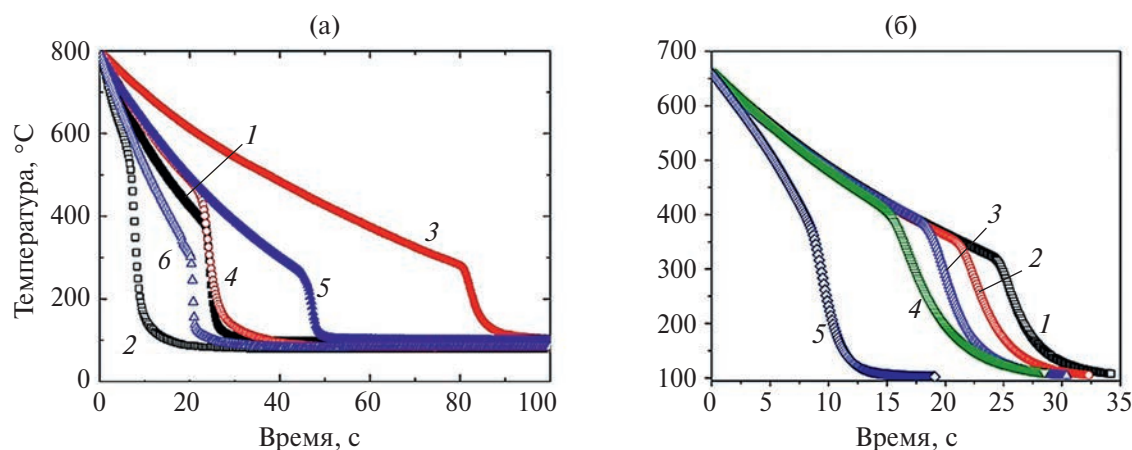


Рис. 7. Влияние материала образца на процесс охлаждения в насыщенной (1, 3, 5) и недогретой (2, 4, 6) воде [98] (а); (б) влияние состояния поверхности на процесс охлаждения в насыщенной воде: 1 – Zircaloy-4, гладкая поверхность; 2–4 – Zircaloy-4, окисленные образцы (2 – $\delta = 8.8$ мкм, 3 – 24.7, 4 – 55.6); 5 – Zircaloy-4, шероховатая поверхность ($R_a = 12$ мкм) [96].

Окончание табл. 3

Материал	Образцы	Жидкость	Условия испытаний	$T_{tr}, ^\circ\text{C}$	Ссылка
Сплав FeCrAl SiC (химически осажженный из паровой фазы)	Стержни (диаметр — 10 мм, длина — 60 мм)	Насыщенная вода	Кипение в большом объеме, атмосферное давление	280 270	[102]
Zircaloy-4	Имитаторы ТВЭЛов с наполнителем в виде BN или Al_2O_3	Вода с небольшим недогревом (5 К)	Кипение в большом объеме, атмосферное давление	690 (оксид, 0.0333 мкм); 800 (оксид, 0.177 мм)	[105]
Inconel				420 ($R_a = 1.27$ мкм); 520 ($R_a = 3.84$ мкм); 560 ($R_a = 6.6$ мкм)	
Нержавеющая сталь (304)				330 ($\Delta T_{sub} = 12$);	
Inconel	Полый стержень длиной 300 мм и диаметром 9.5 мм (8.6 мм — внутренний диаметр)	Деионизированная вода с небольшим недогревом (≤ 12 К)	Кипение в большом объеме, атмосферное давление	340 ($\Delta T_{sub} = 12$); 310 ($\Delta T_{sub} = 8$); 270 ($\Delta T_{sub} = 5$)	[106]
Monel				320 ($\Delta T_{sub} = 12$); 300 ($\Delta T_{sub} = 8$); 270 ($\Delta T_{sub} = 5$)	
Zircaloy-4	Трубки (диаметр — 9.52 мм, длина — 1000 мм, толщина стенок — 0.89 и 0.57 мм)	Недогретая вода (75 К)	Внутренний поток жидкости (скорость — 0.05 и 0.1 м/с)	430 ($\Delta T_{sub} = 10$, 0.05 м/с); 445 ($\Delta T_{sub} = 10$, 0.1 м/с); 460 ($\Delta T_{sub} = 50$, 0.05 м/с); 525 ($\Delta T_{sub} = 50$, 0.1 м/с); 500 ($\Delta T_{sub} = 75$, 0.05 м/с); 565 ($\Delta T_{sub} = 75$, 0.1 м/с)	[107]
Inconel				340 ($\Delta T_{sub} = 10$, 0.05 м/с); 365 ($\Delta T_{sub} = 10$, 0.1 м/с); 400 ($\Delta T_{sub} = 50$, 0.05 м/с); 435 ($\Delta T_{sub} = 50$, 0.1 м/с); 450 ($\Delta T_{sub} = 75$, 0.05 м/с); 500 ($\Delta T_{sub} = 75$, 0.1 м/с)	
Zircaloy-4				450 ($We = 30$); 500 ($We = 60$); 510 ($We = 90$)	
Сплав FeCrAl	Плоские круглые образцы (диаметр — 20 мм, высота — 3 мм)	Капли воды	Спрейное охлаждение	390 ($We = 30$); 410 ($We = 60$); 420 ($We = 90$)	[108]
SiC				330 ($We = 30$); 320 ($We = 60$); 330 ($We = 90$)	

ты [103, 104], такое изменение поверхности способствует росту T_{tr} за счет уменьшения коэффициента тепловой активности и увеличению вероятности контакта жидкости с элементами шероховатости поверхности.

Известно, что хромоникелевые сплавы чувствительны к закалке при начальных температурах оболочек ТВЭЛов в диапазоне 700–800°C. Таким образом, представляется актуальным проведение дополнительных теплогидравлических и термомеханических исследований поведения ТВЭЛов с оболочкой из сплава 42ХНМ при высоких температурах. Однако авторам не удалось

найти в свободном доступе работы, посвященные охлаждению высокотемпературных образцов из сплава 42ХНМ. Для приближенного анализа рассмотрена работа, где использовались рабочие участки из сплавов Inconel и Monel, которые близки по своим теплофизическим свойствам к сплаву 42ХНМ. Авторы [105] провели комплексное изучение охлаждения в воде имитаторов ТВЭЛа с оболочками из сплава Inconel с Zircaloy-4 с наполнителем в виде BN или Al_2O_3 . Установлено, что увеличение шероховатости поверхности и рост толщины оксидного слоя сопровождается возрастанием T_{tr} (табл. 3). Стоит

отметить, что неучет состояния поверхности может привести к разбросу $T_{\text{тр}}$ на сотни градусов при одних и тех же условиях эксперимента. Результаты [106] демонстрируют более высокие значения $T_{\text{тр}}$ для образцов с более высокой тепловой активностью (Monel и Inconel) по сравнению с нержавеющей сталью (табл. 3). Возможно, такое расхождение с теорией [104] и другими экспериментальными данными связано с методикой измерения, поскольку в указанных экспериментах термомпара и оптоволоконный датчик измеряли температуру с внутренней стороны оболочки. Более низкие $T_{\text{тр}}$ по сравнению с Zircaloy-4 фиксировались при охлаждении трубок из сплава Inconel внутренним потоком воды (табл. 3) [107]. Кроме того, скорость распространения фронта охлаждения была ниже по сравнению со случаем с трубкой из сплава Zircaloy, что связано с более высоким значением тепловой активности Inconel.

Также следует рассмотреть влияние капельного (спрейного) охлаждения, поскольку в условиях АПТ и последующего залива АЗ реактора охлаждающей жидкостью необходимо понимание физики взаимодействия двухфазного пароводяного потока с оболочкой ТВЭЛа. В работах [108, 109] исследовалось влияние свойств поверхности (Zr, FeCrAl, SiC) на теплообмен при взаимодействии с каплями жидкости. Эксперименты продемонстрировали значительный рост $T_{\text{тр}}$ в зависимости от степени окисления поверхности. В отдельных экспериментах устойчивого пленочного кипения на окисленной поверхности не наблюдается даже при температурах более 550°C. Установлено, что $T_{\text{тр}}$ растет с уменьшением тепловой активности металла (рис. 8 [108], табл. 3). Однако значения КТП практически не отличаются для сплавов Zr и FeCrAl. Авторы подчеркивают отсутствие строгой модели, которая учитывает влияние состояния поверхности, в частности шероховатости. На основе теории гомогенной нуклеации авторы построили модель, предсказывающую $T_{\text{тр}}$, которая учитывает охлаждение поверхности во время ее взаимодействия с каплями (рис. 8) [108]. Такие результаты подтверждаются более ранними работами, например [110], где авторы исследовали влияние окисления поверхности на теплообмен при спрейном охлаждении металлической поверхности водой. По сравнению с чистой поверхностью переходное кипение на окисленной поверхности более интенсивное. При этом влияние оксидного слоя тем сильнее, чем он толще. В некоторых случаях теплообмен с окисленной поверхностью может ухудшаться из-за возможного наличия воздушных «карманов» между металлом и оксидным слоем. В работе [109] также продемонстрировано значительное снижение температуры поверхности при контакте жидкости с подложкой из нержавеющей стали

по сравнению с поверхностью из SiC, что является экспериментальным подтверждением численных расчетов интенсивных стоков тепла [104].

Таким образом, свойства поверхности могут оказывать существенное влияние на протекание АПТ, что особенно важно для тех материалов, состояние поверхности которых претерпевает значительные изменения в процессе их эксплуатации в реакторе (особенно Zr и SiC). Отметим, что специалистами [111] сделано заключение о необходимости физической модели, которая могла бы прогнозировать $T_{\text{тр}}$ с учетом свойств материала и состояния поверхности теплообмена. В настоящий момент имеется недостаток в теоретических моделях, описывающих нестационарное охлаждение высокотемпературных тел (в данном случае ТВЭЛов) в недогретых жидкостях на поверхностях с характерным размером, существенно превосходящим капиллярную постоянную. При этом недогрев охлаждающей жидкости до температуры насыщения оказывает сильное влияние как на режим устойчивого пленочного кипения жидкостей, так и на возникновение интенсивного режима охлаждения.

Как показывают многочисленные эксперименты (например, [112, 113]), КТО в условиях устойчивого пленочного кипения недогретой жидкости могут в 2–3 раза превосходить КТО насыщенной жидкости. При построении аналитической модели устойчивого пленочного кипения недогретых жидкостей в публикациях [114–116] принимаются условия равенства касательных скоростей и вязких касательных напряжений. Это означает, что восходящий поток жидкости обеспечивается трением восходящего потока пара. Как правило, этот эффект пренебрежимо мал из-за малой плотности и вязкости пара. Такой подход не позволяет адекватно опи-

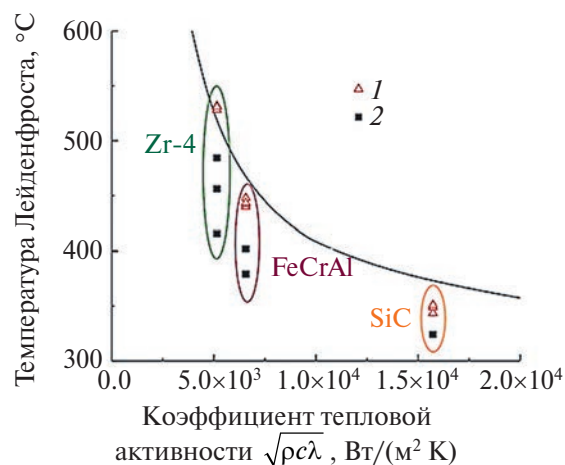


Рис. 8. Влияние коэффициента тепловой активности поверхности на $T_{\text{тр}}$: сплошная линия — расчет по теоретической модели [108]; 1 — $We > 60$, 2 — $We < 60$ [108].

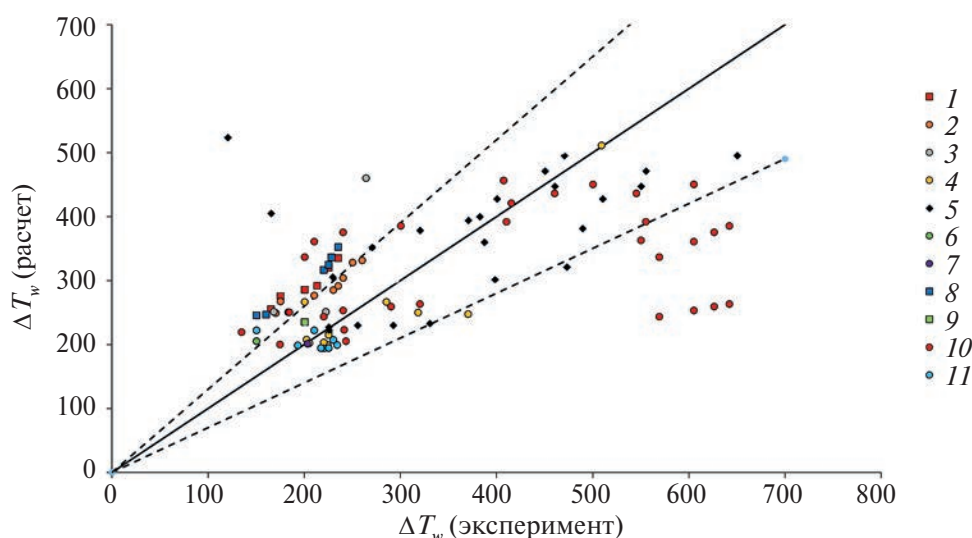


Рис. 9. Сравнение расчетного и экспериментального температурных напоров, при которых наступает интенсивный режим охлаждения для различных материалов: 1 – Inconel [106], 2 – Monel K500 [106], 3 – SiC [98, 102], 4 – Zircaloy-4 [91, 97, 98, 102, 119], 5 – ZrO₂ [95–97, 102, 120], 6 – Cu [121], 7 – Mo [97], 8 – нержавеющая сталь [106, 121], 9 – Nb [121], 10 – FeCrAl [94, 95, 97, 98, 102, 120], 11 – Cr [91, 97, 121].

сывать устойчивое пленочное кипение недогретых жидкостей в широком диапазоне Pr .

Переход от устойчивого пленочного кипения к интенсивному режиму охлаждения зависит от большого числа факторов: теплофизических свойств охлаждающей жидкости и охлаждаемого твердого тела, недогрева жидкости до температуры насыщения, окисления и микрогеометрии охлаждаемой поверхности, внешнего воздействия. Самым распространенным подходом для описания T_{tr} выступают либо полностью эмпирические уравнения, либо модели, построенные на «наилучшей» группировке безразмерных чисел (например, [117]). Очевидно, что такие уравнения пригодны только для описания такого массива данных, на котором они были получены.

Приближенная физическая модель, которая объединяет все вышеуказанные факторы, влияющие на значения T_{tr} , представлена в статьях [103, 104]. Идея модели заключается в том, что случайные контакты гребней волн жидкости с выступами шероховатости поверхности стенки могут вызвать переход к режиму интенсивного теплообмена. Кратковременное соприкосновение жидкости и металла может происходить при средних температурах поверхности, существенно превышающих критическую температуру жидкости [102]. Приток жидкости в область интенсивного испарения на границе смачиваемой области (линии контакта трех фаз) контролируется градиентом капиллярного давления. Гидродинамический предел плотности теплового потока, соответствующий чрезвычайно высокой интенсивности испарения в этой области, пропорционален комплексу $h_{lg}\sigma/\nu$, где h_{lg} – скры-

тая теплота парообразования, σ – поверхностное натяжение, ν – вязкость. Резкое падение температуры поверхности в случайно смачиваемой зоне создает нестационарный тепловой поток из объема охлаждаемого тела. Разработанная модель объясняет влияние тепловой активности охлаждаемого металла и свойств охлаждающей жидкости на возникновение интенсивного режима теплообмена при пленочном кипении.

Сравнение экспериментального и расчетного температурных напоров, при которых происходит смена устойчивого пленочного кипения на интенсивный режим теплообмена, представлено на рис. 9. В анализе использовались экспериментальные данные из вышеприведенных работ: всего 106 точек и 11 материалов. Сравнение показывает, что большинство экспериментальных данных попадают в интервал $\pm 30\%$ от рассчитанных значений. Таким образом, разработанную физическую модель можно применять для более строгого анализа влияния новых материалов на протекание процессов, возникающих при поставарийном заливе АЗ ядерного реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен обзор исследований по термомеханической прочности оболочек ТВЭЛов толерантного типа. Проведен анализ влияния свойств материала ТВЭЛов с оболочками толерантного типа на теплообмен при кипении, включая кризисы теплообмена и нестационарное охлаждение, моделирующих аварийные режимы АЭС. Обобщение и анализ результатов исследований позволили сформулировать следующие выводы.

Хромовые покрытия, как правило, демонстрируют хорошую адгезию к циркониевой подложке при нормальных условиях эксплуатации, однако вопрос поддержания адгезии при случайных отклонениях температуры требует дополнительного изучения. При высоких температурах (выше 1200°C) хромовые покрытия могут растрескиваться из-за различия в значениях коэффициентов термического расширения хрома и циркония при высоких температурах. Хрупкость и слабая прочность делает такие покрытия склонными к растрескиванию под воздействием высоких напряжений. Для сплава 42ХНМ наблюдается снижение пластичности при высоких температурах, усиливающееся после длительного воздействия нейтронным облучением при штатных температурах эксплуатации вследствие низкотемпературного радиационного охрупчивания.

Обзор работ по теплообмену при фазовых переходах и кризисных явлениях демонстрирует влияние смачиваемости, тепловой активности и шероховатости теплоотдающей поверхности на значение КТП. В отсутствие строгой теории кризиса кипения, учитывающей влияние вышеперечисленных параметров, возникает необходимость создания экспериментального массива данных по КТП для новых материалов оболочек ТТ. Численные и экспериментальные результаты показывают, что свойства материала оболочки ТВЭЛов оказывают влияние на протекание АСР и АПТ. Для анализа этого процесса возможно применение аналитических моделей, например модели [103, 104]. При этом необходимо предъявлять повышенные требования к методике эксперимента, поскольку изучение влияния поверхностных эффектов обусловлено наличием ряда причин вероятностного характера, способных в значительной степени изменять как шероховатость, так и краевой угол смачивания поверхности нагрева [118].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект № МК-3570.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Забиров А.Р., Молотова И.А., Ягов В.В., Сиделев Д.В., Яшиников Д.А., Шевченко С.А. Анализ теплофизического обоснования применимости толерантного топлива для АЭС. Современные концепции, технологии и химическая стойкость толерантного топлива // ТВТ. 2024. Т. 62. № 5. С. 757.
2. Park J.H., Kim H.G., Park J.Y., 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.
3. Park J.H., Jung Y.I., Park D.J., Kim H.G., Choi B.K., Lee Y.H. Corrosion Properties of Cr Coating Deposited on Nuclear Fuel Cladding // Trans. Korean Nuclear Soc. Virtual Spring Meeting, July 9–10, 2020. 2020. 20S-335.
4. Chen Q.S., Liu C.H., Zhang R.Q., Yang H.Y., Wei T.G., Wang Y., Li Z., He L.X., Wang J., Wang L., Long J.P., Chang H. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Brachet J.C., Dumerval M., Lezaud-Chailioux V., Le Saux M., Rouesne E., Hamon D., Urvoy S., Guilbert T., Houmaire Q., Cobac C., Nony G., Rousselot J., Lomello F., Schuster F., Palancher H., Bischoff J., Pouillier E. Behavior of Chromium Coated M5TM Claddings under LOCA Conditions // WRFPM 2017 Water Reactor Fuel Performance Meeting, 2017.
8. Idarraga-Trujillo I., Le Flem M., Brachet J.C., Le Saux M., Hamon D., Muller S., Vandenberghe V., Tupin M., Papin E., Monsifrot E., Billard A., Schuster F. Assessment at CEA of Coated Nuclear Fuel Cladding for LWRs with Increased Margins in LOCA and Beyond LOCA Conditions // LWR Fuel Performance Meeting (Top Fuel 2013). 15–19 Sept. 2013. Charlotte, North Carolina, USA. V. 2. P. 860.
9. Bischoff J., Vauglin C., Delafoy C., Barberis P., Perche D., Guerin B., Vassault J.P., Brachet J.C. Development of Cr-Coated Zirconium Alloy Cladding for Enhanced Accident Tolerance // LWR Fuels with Enhanced Safety and Performance (Top Fuel 2016), 11–15 Sept. 2016. Boise, United States, 2016.
10. Brachet J.C., Le Saux M., Lezaud-Chailioux V., Dumerval M., Houmaire Q., Lomello F., Schuster F., Monsifrot E., Bischoff J., Pouillier E. Behavior under LOCA Conditions of Enhanced Accident Tolerant Chromium Coated Zircaloy-4 Claddings // LWR Fuels with Enhanced Safety and Performance, Top Fuel 2016, 11–15 Sept. 2016. Boise, United States, 2016.
11. 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.
12. Иванов А.В., Кураев А.Ю., Малахов А.А., Лернер А.Е., Лузан Ю.В. Исследование свойств защитного хромового покрытия образцов-имитаторов ТВЭЛов ВВЭР // ВАИТ. Сер. материаловед. нов. мат. 2018. № 3. С. 116.
13. 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.

14. Brachet Jc., Dumerval M., Lezaud-Chailioux V., Le Saux M., Rouesne E., Hamon D., Urvoy S., Guilbert T., Houmaire Q., Cobac C., Nony G., Rousselot J., Lomello F., Schuster F., Palancher H., Bischoff J., Pouillier E. Behavior of Chromium Coated M5TM Claddings under LOCA Conditions // WRFPM 2017 Water Reactor Fuel Performance Meeting. 2017.
15. Červenka P., Krejčí J., Cvrček L., Rozkošný V., Manoch F., Rada D., Kabátová J. Experimental Study of Damaged Cr-coated Fuel Cladding in Post-Accident Conditions // Acta Polytech. CTU Proc. 2020. V. 28. P. 1.
16. 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.
17. 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, September 30–October 04. 2018.
18. Accident-Tolerant Materials for Light Water Reactor Fuels / Ed. Rebak R.B. Elsevier, 2020. 221 p.
19. Wang P., Qiao Y., Qi W., Du S., Liu Z., Meng F., Zhang X., Wang K., Li Q., Yao Z., Bai C., Wang X. Preparation and Properties Study of Cr on FeCrAl Cladding Materials // Front. Mat. 2021. V. 8. P. 47.
20. Heikinheimo J., Huottilainen C., Pohja R., Ivanchenko M., Loukusa H. Advanced Cladding Materials for Accident Tolerant Fuels // Nucl. Sci. Technol. Symp., NST 2019. Finnish Nuclear Society. 2019.
21. Zabirow A.R., Yagov V.V., Ryazantsev V.A., Molotova I.A., Vinogradov M.M. Decrease of Leidenfrost Temperature at Quenching in Subcooled Liquids // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2116. № 1. P. 012010.
22. Courtinall M., Pickering F.B. The Effect of Alloying on 485°C Embrittlement // Metal Sci. 1976. V. 10. № 8. P. 273.
23. Chen G., Wang H., Sun H., Zhang Y., Cao P., Wang J. Effects of Nb-doping on the Mechanical Properties and High-Temperature Steam Oxidation of Annealing Fe-CrAl Fuel Cladding Alloys // Mater. Sci. Eng., A. 2021. V. 803. P. 140500.
24. Wu S., Li J., Li W., Liu S. Characterization of Oxide Dispersoids and Mechanical Properties of 14Cr-ODS FeCrAl Alloys // J. Alloys Compd. 2020. V. 814. P. 152282.
25. Massey C.P., Edmondson P.D., Unocic K.A., Yang Y., Dryepont S.N., Kini A., Gault B., Terrani K.A., Zinkle S.J. The Effect of Zr on Precipitation in Oxide Dispersion Strengthened FeCrAl Alloys // J. Nucl. Mater. 2020. V. 533. P. 152105.
26. Kane K.A., Lee S.K., Bell S.B., Brown N.R., Pint B.A. Burst Behavior of Nuclear Grade FeCrAl and Zircaloy-2 Fuel Cladding under Simulated Cyclic Dryout Conditions // J. Nucl. Mater. 2020. V. 539. P. 152256.
27. Gamble K.A., Barani T., Pizzocri D., Hales J.D., Terrani K.A., Pastore G. An Investigation of FeCrAl Cladding Behavior under Normal Operating and Loss of Coolant Conditions // J. Nucl. Mater. 2017. V. 491. P. 55.
28. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels. NEA № 7317. Organisation for Economic Co-operation and Development. Nuclear Energy Agency, 2018. 372 p.
29. Шельдяков А.А., Яковлев В.В., Обухов А.В. Механические свойства и структура облученного сплава 42ХНМ // Сборн. труд. АО ГНЦ НИИАР. 2011. № 2. С. 3.
30. Прохоров В.И., Рисованный В.Д., Кушманов С.А. Конструкционные материалы для ПЭЛов ПС СУЗ ВВЭР-1000 // ВАНТ, серия обеспеч. безопасн. АЭС. 2011. № 30. С. 5.
31. Кулаков Г.В., Ватулин А.В., Ершов 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.
32. Кулаков Г.В., Ватулин А.В., Ершов С.А., Коновалов Ю.В., Морозов А.В., Савченко А.М., Сорокин В.И., Романов А.И., Морозов О.А., Шишин В.Ю., Шельдяков А.А. Разработка топлива для атомных станций малой мощности и плавучих энергоблоков, состояние и перспективы // Материалы конф. «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2019), 08 октября 2019 г., Москва, 2019. С. 29.
33. Шельдяков А.А., Шишин В.Ю., Яковлев В.В., Кулаков Г.В., Коновалов Ю.В. Влияние облучения на физико-механические свойства и структуру хромоникелевого сплава 42ХНМ // Тез. докл. XI конф. по реакт. мат., 27–31 мая 2019 г., АО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград, 2019. С. 126.
34. Гурович Б.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Кулешова Е.А., Федотова С.В., Федотов И.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., 27–31 мая 2019, АО «ГНЦ НИИАР», Димитровград, 2019. С. 30.
35. Gurovich B.A., Frolov A.S., Fedotov I.V. Improved Evaluation of Ring Tensile Test Ductility Applied to Neutron Irradiated 42XNM Tubes in the Temperature Range of (500–1100)°C // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52. № 6. P. 1213.
36. Сафонов Д.В. Структурно-фазовое состояние оболочечных материалов в условиях эксплуатации, сухого хранения, а также проектной аварии. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИЦ «Курчатовский институт», 2021. С. 150.
37. Гурович Б.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Кулешова Е.А., Федотова С.В. Исследование возможности использования сплава 42ХНМ в качестве оболочки толерантного ТВЭЛА // Сб. тез. докл. 15-й Межд. научн.-практич. конф. ат. эн., 30 сентября – 05 октября 2019 г., СевГУ, Севастополь, 2019. С. 10.
38. Airey G., Andresen P., Brown J. Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-water Reactors // Proc. Symp. Disc. August 7–10, 1995, Breckenridge, Colorado. NACE Int., 1995. P. 1256.

39. Gurovich B.A., Frolov A.S., Kuleshova E.A., Maltsev D.A., Safonov D.V., Fedotova S.V., Kochkin V.N., Panferov P.P. Structural Evolution Features of the 42XNM Alloy During Neutron Irradiation under VVER Conditions // J. Nucl. Mater. 2021. V. 543. P. 152557.
40. Rechitskii V.N., Laushkin A.V., Medkov V.V. Effect of Nitrogen on the Properties of Bochvalloy (42KhNM) Alloy in the Operating and High Temperature Range // Met. Sci. Heat Treat. 2009. V. 51. № 5–6. P. 278.
41. Захаров А.В., Муралева Е.М., Строзжук А.В., Шевляков Г.В., Кушманов С.А., Куракин К.Ю., Махин В.М., Зубцов Д.Е. Исследования состояния поглощающих элементов с комбинированным сердечником и оболочкой из сплава 42ХНМ после эксплуатации в течение 10 лет на Калининской АЭС // ВАНТ, техн., серия физика ядерн. реакт. Т. 2. 2018. С. 104.
42. Cheng B., Chou P., Kim Y.J. Development of Mo-based Accident Tolerant LWR Fuel Cladding. No. IAEA-TECDOC-1797, 2016.
43. 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.
44. Cockeram B.V., Smith R.W., Leonard K.J., Byun T.S., Snead L.L. Irradiation Hardening in Unalloyed and ODS Molybdenum during Low Dose Neutron Irradiation at 300°C and 600°C // J. Nucl. Mater. 2008. V. 382. № 1. P. 1.
45. Byun T.S., Li M., Cockeram B.V., Snead L.L. Deformation and Fracture Properties in Neutron Irradiated Pure Mo and Mo Alloys // J. Nucl. Mater. 2008. V. 376. № 2. P. 240.
46. Kumara C., Wang R., Lu R.Y., Deck C., Gazza J., Qu J. Grid-to-Rod Fretting Wear Study of SiC/SiC Composite Accident-Tolerant Fuel Claddings Using an Autoclave Fretting Bench Test // Wear. 2022. V. 488. P. 204172.
47. Almutairi B., Jaradat S., Kumar D., Goodwin C.S., Usman S., Alajo A., Alam S.B. Weight Loss and Burst Testing Investigations of Sintered Silicon Carbide under Oxidizing Environments for Next Generation Accident Tolerant Fuels for SMR Applications // Mater. Today Commun. 2022. V. 30. P. 102958.
48. Cinbiz M.N., Koyanagi T., Singh G., Katoh Y., Terrani K.A., Brown N.R. Failure Behavior of SiC/SiC Composite Tubes under Strain Rates Similar to the Pellet-Cladding Mechanical Interaction Phase of Reactivity-Initiated Accidents // J. Nucl. Mat. 2019. V. 514. P. 66.
49. Zhao S., Chen Y., Saucedo-Mora L., Connolley T., Morrow T.J. Hoop Strain Measurement During a SiC/SiC Ceramic Composite Tube Burst Test by Digital Volume Correlation of X-Ray Computed Tomographs // Exp. Mech. 2023. T. 63. № 2. P. 275.
50. Kane K., Bell S., Capps N., Garrison B., Shapovalov K., Jacobsen G., Deck C., Graening T., Koyanagi T., Massey C. The Response of Accident Tolerant Fuel Cladding to LOCA Burst Testing: A Comparative Study of Leading Concepts // J. Nucl. Mat. 2023. V. 574. P. 154152.
51. Brown N.R., Wysocki A.J., Terrani K.A., Ali A., Liu M., Blandford E. Survey of Thermal-Fluids Evaluation and Confirmatory Experimental Validation Requirements of Accident Tolerant Cladding Concepts with Focus on Boiling Heat Transfer Characteristics. Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, United States, 2016. № ORNL/TM-2016/252.
52. Павленко А.Н. О физике развития кризисных явлений при кипении (комментарий к статье Е.Д. Федоровича «О целесообразности разработки двухстадийной модели кризиса кипения смачивающей поверхность нагрева жидкости») // Теплоэнергетика. 2020. № 11. С. 86.
53. Ягов В.В. О механизмах кризиса кипения (комментарий к статье Е.Д. Федоровича «О целесообразности разработки двухстадийной модели кризиса кипения смачивающей поверхность нагрева жидкости») // Теплоэнергетика. 2020. № 11. С. 79.
54. Ягов В.В. Механизм кризиса кипения в большом объеме // Теплоэнергетика. 2003. № 3. С. 2.
55. Дедов А.В. Обзор современных методов интенсификации теплообмена при пузырьковом кипении // Теплоэнергетика. 2019. № 12. С. 18.
56. 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.
57. Аладьев И.Т., Яшинов В.И. Влияние смачиваемости на кризис кипения. В кн.: Конвективная теплопередача в двухфазном и однофазном потоках. М.—Л.: Энергия, 1964. С. 448.
58. Яшинов В.И. Влияние смачиваемости поверхности нагрева на кризис кипения. В кн.: Кризис кипения и температурный режим испарительных поверхностей нагрева // Тр. ЦКТИ. 1965. № 58. С. 78.
59. Cummings R.D., Smith J.L. Boiling Heat Transfer to Liquid Helium // Pure and Applied Cryogenics. 1966. V. 6. P. 85.
60. Клименко А.В. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния некоторых факторов на теплообмен при кипении криогенных жидкостей. Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 1975. С. 32.
61. Su G., Bucci M., Sabharwal P. Investigations on the Thermal-hydraulic Behavior of Accident Tolerant Fuel Cladding Materials. Idaho National Lab. (INL), Idaho Falls, United States, 2020. № INL/EXT-19-56455-Rev000.
62. Bliss Jr. F.E., Hsu S.T., Crawford M. An Investigation into the Effects of Various Platings on the Film Coefficient during Nucleate Boiling from Horizontal Tubes // Int. J. Heat Mass Transfer. 1969. V. 12. № 9. P. 1061.
63. 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.
64. Ali A., Kim H.G., Hattar K., Briggs S., Park D.J., Park J.H., Lee Y. Ion Irradiation Effects on Cr-coated Zircaloy-4 Surface Wettability and Pool Boiling Critical Heat Flux // Nucl. Eng. Des. 2020. V. 362. P. 110581.
65. Son H.H., Cho Y.S., Kim S.J. Experimental Study of Saturated Pool Boiling Heat Transfer with FeCrAl- and

- Cr-layered Vertical Tubes under Atmospheric Pressure // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. V. 128. P. 418.
66. Allred T.P., Weibel J.A., Garimella S.V. Control of Pool Boiling Hydrodynamics Through Surface Wettability Patterning // *Proc. 16th Int. Heat Transfer Conf. IHTC-16*, 2018, Beijing, China. IHTC16-22684.
 67. Shim D.I., Choi G., Lee D., Lee N., Cho H.H. Bubble Dynamics and Pool Boiling Performance on Biphasic Patterned Surfaces // *Proc. 16th Int. Heat Transfer Conf. IHTC-16*, Beijing, China. IHTC16-23399. 2018.
 68. Kam D.H., Lee J.H., Lee T., Jeong Y.H. Critical Heat Flux for SiC-and Cr-coated Plates under Atmospheric Condition // *Annal. Nucl. En.* 2015. V. 76. P. 335.
 69. Seo G.H., Jeun G., Kim S.J. Pool Boiling Heat Transfer Characteristics of Zircaloy and SiC Claddings in De-ionized Water at Low Pressure // *Exp. Therm Fluid Sci.* 2015. V. 64. P. 42.
 70. Ahn H.S., Kim J.M., Kim T., Park S.C., Kim J.M., Park Y., Yu D.I., Hwang K.W., Jo H.J., Park H.S., Kim H., Kim M.H. Enhanced Heat Transfer is Dependent on Thickness of Graphene Films: The Heat Dissipation during Boiling // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. № 1. P. 1.
 71. Нугматулин Б.И., Крошилин В.Е., Ходжаев Я.Д. Исследование кризиса теплоотдачи в стержневой сборке с учетом распределения жидкой пленки по периметру ТВЭЛов для стационарных и нестационарных условий // *TBT*. 1993. Т. 31. № 1. С. 83.
 72. Zinkle S.J., Was G.S. Materials Challenges in Nuclear Energy // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. № 3. P. 735.
 73. Lee S.K., Brown N.R. Flow Boiling Transient Critical Heat Flux Tests with Stainless Steel and FeCrAl: Transient Correlation Implementation, Model Calibration, and Sensitivity Analysis // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2021. V. 179. P. 121730.
 74. Lee S.K., Liu M., Brown N.R., Terrani K.A., Blandford E.D., Ban H., Jensen C.B., Lee Y. Comparison of Steady and Transient Flow Boiling Critical Heat Flux for FeCrAl Accident Tolerant Fuel Cladding Alloy, Zircaloy, and Inconel // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. V. 132. P. 643.
 75. Groeneveld D.C., Shan J.Q., Vasić A.Z., Leung L.K.H., Durmayaz A., Yang J., Cheng S.C., Tanase A. The 2006 CHF Look-up Table // *Nucl. Eng. Des.* 2007. V. 237. № 15. P. 1909.
 76. Lee D., Elward B., Brooks P., Umretiya R., Rojas J., Bucci M., Rebak R.B., Anderson M. Enhanced Flow Boiling Heat Transfer on Chromium Coated Zircaloy-4 using Cold Spray Technique for Accident Tolerant Fuel (ATF) Materials // *Appl. Therm. Eng.* 2021. V. 185. P. 116347.
 77. Kim M., Noh H., Lee G.C., Yeom H., Kim T.K., Kim J.M., Kim T.H., Jo H.J., Park H.S., Sridharan K., Kim M.H. Flow Boiling Critical Heat Flux Enhancement in ZrSi₂ Accident-tolerant Fuel Cladding with Porous Structures // *Appl. Therm. Eng.* 2022. V. 207. P. 118164.
 78. Техвер Я., Суй Х. О кризисе кипения на плазмонапыленной пористой поверхности // *TBT*. 1992. Т. 30. № 3. С. 561.
 79. Леонтьев А.И., Мостинский И.Л., Полонский В.С., Стырикович М.А., Черника И.М. Экспериментальное исследование кризиса теплоотдачи в горизонтальных парогенерирующих каналах с пористой вставкой при неравномерном обогреве по периметру // *TBT*. 1982. Т. 20. № 6. С. 1131.
 80. Малышенко С.П., Зуев А.В., Левитан Л.Л., Андрианов А.Б., Орлова И.А. Особенности развития кризиса высыхания в трубах с пористыми покрытиями // *TBT*. 1997. Т. 35. № 3. С. 424.
 81. Дорожук В.Е., Фрид Ф.П. Исследование критических тепловых нагрузок. В сб. Теплообмен при высоких тепловых нагрузках и других специальных условиях / Под ред. А.А. Арманда. М.: Госэнергоиздат, 1959.
 82. Su G.Y., Moreira T.A., Lee D., Jena A., Wang G., Byers A., Phillips B., Karoutas Z., Anderson M., Bucci M. Wettability and CHF Limits of Accident-tolerant Nuclear Fuel Cladding Materials in Light Water Reactor Conditions // *Appl. Therm. Eng.* 2022. V. 216. P. 119018.
 83. Moreira T.A., DongHwi L., Mark H.A. Critical Heat Flux on Zircaloy and Accident Tolerant Fuel Cladding under Prototypical Conditions of Pressurized and Boiling Water Reactors // *Appl. Therm. Eng.* 2022. V. 213. P. 118740.
 84. Chen Z., Cai J., Liu R., Wang Y. Preliminary Thermal Hydraulic Analysis of Various Accident Tolerant Fuels and Claddings for Control Rod Ejection Accidents in LWRs // *Nucl. Eng. Des.* 2018. V. 331. P. 282.
 85. He S., Cai J. Thermal Hydraulic Analysis of the PWR with High Uranium Density Accident Tolerant Fuels under Accident Transients with and without Reactivity // *Nucl. Eng. Des.* 2019. V. 355. P. 110358.
 86. Pourrostam A., Talebi S., Safarzadeh O. Core Analysis of Accident Tolerant Fuel Cladding for SMART Reactor under Normal Operation and Rod Ejection Accident using DRAGON and PARCS // *Nucl. Eng. Technol.* 2021. V. 53. № 3. P. 741.
 87. KAERI (Republic of Korea). System-Integrated Modular Advanced Reactor (SMART). International Atomic Energy Agency. No. IAEA-TECDOC-1485. 2006. P. 93.
 88. Qiu B., Wu Y., Deng Y., He Y., Liu T., Su G.H., Tian W. A Comparative Study on Preliminary Performance Evaluation of ATFs under Normal and Accident Conditions with FRAP-ATF Code // *Progr. Nucl. En.* 2018. V. 105. P. 51.
 89. Dong X., Shin Y.C. Predictions of Thermal Conductivity and Degradation of Irradiated SiC/SiC Composites by Materials-genome-based Multiscale Modeling // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 512. P. 268.
 90. Brown N.R., Wysocki A.J., Terrani K.A., Xu K.G., Wachts D.M. The Potential Impact of Enhanced Accident Tolerant Cladding Materials on Reactivity Initiated Accidents in Light Water Reactors // *Annal. Nucl. En.* 2017. V. 99. P. 353.
 91. Lee K.G., In W.K., Kim H.G. Quenching Experiment on Cr-alloy-coated Cladding for Accident-tolerant Fuel in Water Pool under Low and High Subcooling Conditions // *Nucl. Eng. Des.* 2019. V. 347. P. 10.
 92. Molotova I.A., Zabirow A.R., Yagov V.V., Terentyev E.V., Antonov N.N., Molotov I.M., Tumarkin A.V., Khar'kov M.M. Effect of High-temperature Oxidation on the Surface Properties as Applied to Quenching of

- High-temperature Bodies // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2039. № 1. P. 012024.
93. Shin D., Kim S.J. Intrinsic Effects of Cr-layered Accident-Tolerant Fuel Cladding Surface on Reflood Heat Transfer // Int. J. Heat Mass Transfer. 2022. V. 186. P. 122512.
 94. Wang Z., Zhong M., Deng J., Liu Y., Huang H., Zhang Y., Xiong J. Experimental Investigation on the Transient Film Boiling Heat Transfer during Quenching of FeCrAl // Annals of Nuclear Energy. 2021. V. 150. P. 107842.
 95. Xiong J., Wang Z., Xiong P., Lu T., Yang Y. Experimental Investigation on Transient Boiling Heat Transfer during Quenching of Fuel Cladding Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 148. P. 119131.
 96. Yeom H., Jo H., Johnson G., Sridharan K., Corradini M. Transient Pool Boiling Heat Transfer of Oxidized and Roughened Zircaloy-4 Surfaces during Water Quenching // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 120. P. 435.
 97. Seshadri A., Shirvan K. Quenching Heat Transfer Analysis of Accident Tolerant Coated Fuel Cladding // Nucl. Eng. Des. 2018. V. 338. P. 5.
 98. Kang J., Kim T.K., Lee G.C., Jo H., Kim M.H., Park H.S. Impact of System Parameters on Quenching Heat Transfer in the Candidate Materials for Accident Tolerant Fuel-Cladding in LWRs // Annal. Nucl. En. 2019. V. 129. P. 375.
 99. Yagov V.V., Leksin M.A., Zabiroy A.R., Denisov M.A. Film Boiling of Subcooled Liquids. Part II: Steady Regimes of Subcooled Liquids Film Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 100. P. 918.
 100. Yagov V.V., Zabiroy A.R., Kanin P.K., Denisov M.A. Heat Transfer in Film Boiling of Subcooled Liquids: New Experimental Results and Computational Equations // J. Eng. Phys. Thermophys. 2017. V. 90. № 2. P. 266.
 101. 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 // Coating. 2020. V. 10. № 9. P. 835.
 102. Kang J., Kim T.K., Lee G.C., Kim M.H., Park H.S. Quenching of Candidate Materials for Accident Tolerant Fuel-cladding in LWRs // Annal. Nucl. En. 2018. V. 112. P. 794.
 103. Yagov V.V., Zabiroy A.R., Kanin P.K. Heat Transfer at Cooling High-temperature Bodies in Subcooled Liquids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 126. P. 823.
 104. Yagov V.V., Minko K.B., Zabiroy A.R. Two Distinctly Different Modes of Cooling High-temperature Bodies in Subcooled Liquids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2021. V. 167. P. 120838.
 105. Sinha J. Effects of Surface Roughness, Oxidation Level, and Liquid Subcooling on the Minimum Film Boiling Temperature // Exp. Heat Transfer. 2003. V. 16. № 1. P. 45.
 106. Hurley P., Duarte J.P. Implementation of Fiber Optic Temperature Sensors in Quenching Heat Transfer Analysis // Appl. Therm. Eng. 2021. V. 195. P. 117257.
 107. Hwang G.S., Wang K.I., Lee C.Y. Quenching Experiments of Vertical Inconel and Zircaloy Tubes in Internal Water Flow // Annal. Nucl. En. 2022. V. 167. P. 108798.
 108. Wang Z., Qu W., Xiong J., Zhong M., Yang Y. Investigation on Effect of Surface Properties on Droplet Impact Cooling of Cladding Surfaces // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52. № 3. P. 508.
 109. Wang Z.F., Xiong J., Yao W., Qu W., Yang Y. Experimental Investigation on the Leidenfrost Phenomenon of Droplet Impact on Heated Silicon Carbide Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 128. P. 1206.
 110. Wendelstorf R., Spitzer K.H., Wendelstorf J. Effect of Oxide Layers on Spray Water Cooling Heat Transfer at High Surface Temperatures // Int. J. Heat Mass Transfer. 2008. V. 51. № 19–20. P. 4892.
 111. Shirvan K. Implications of Accident Tolerant Fuels on Thermal-hydraulic Research // Nucl. Eng. Des. 2020. V. 358. P. 110432.
 112. Лексин М.А., Ягов В.В., Забиroy А.Р., Канин П.К., Виноградов М.М., Молотова И.А. Исследование интенсивного охлаждения высокотемпературных тел в бинарной смеси вода–изопропанол // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 393.
 113. Kang J., Lee G.C., Kim M.H., Moriyama K., Park H.S. Subcooled Water Quenching on a Super-hydrophilic Surface under Atmospheric Pressure // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 117. P. 538.
 114. Sakurai A., Shiotsu M., Hata K. A General Correlation for Pool Film Boiling Heat Transfer from a Horizontal Cylinder to Subcooled Liquid: Part 1 – A Theoretical Heat Transfer Model Including Radiation Contributions and its Analytical Solution // J. Heat Transfer. 1990. V. 112. P. 430.
 115. Sakurai A., Shiotsu M., Hata K. A General Correlation for Pool Film Boiling Heat Transfer from a Horizontal Cylinder to Subcooled Liquid: Part 2 – Experimental Data for Various Liquids and its Correlation // J. Heat Transfer. 1990. V. 112. P. 441.
 116. Specht E., Jeschar R., Heidt V. An Analytical Model for Free Convection Film Boiling on Immersed Solids // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 1992. V. 31. № 2. P. 137.
 117. Kim A.K., Lee Y. A Correlation of Rewetting Temperature // Lett. Heat Mass Transfer. 1979. V. 6. № 2. P. 117.
 118. Аметистов Е.В., Клименко В.В., Павлов Ю.М. Кипение криогенных жидкостей. М.: Энергоатомиздат, 1995. 400 с.
 119. Kang J., Kim S.H., Jo H., Park G., Ahn H.S., Moriyama K., Kim M.H., Park H.S. Film Boiling Heat Transfer on a Completely Wettable Surface with Atmospheric Saturated Distilled Water Quenching // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 93. P. 67.
 120. In W.K., Lee K.G. Quenching Experiments with CrAl-coated Zircaloy Cladding in Reflooding Water Flows // Energies. 2021. V. 14. № 7. P. 1859.
 121. Lee C.Y., Kim S. Parametric Investigation on Transient Boiling Heat Transfer of Metal Rod Cooled Rapidly in Water Pool // Nucl. Eng. Des. 2017. V. 313. P. 118.

УДК 536.6:669

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Cs–Bi

© 2024 г. А. Р. Хайрулин*, С. В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: rainjke95@yandex.ru

Поступило в редакцию 26.07.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принято к публикации 08.10.2024 г.

Представлены обобщение и анализ опубликованных ранее данных по энтальпии и теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi, содержащих 20.0, 27.1, 40.0, 50.0, 57.0 и 66.65 ат. % висмута. Данные по инкременту энтальпии были получены с использованием массивного калориметра смешения с изотермической оболочкой с погрешностью, не превышающей 0.3%. Показано, что теплоемкость жидких сплавов Cs–Bi существенно превышает теплоемкость компонентов. С ростом температуры теплоемкость расплавов постепенно приближается к теплоемкости идеального раствора. Концентрационная зависимость теплоемкости жидкой системы Cs–Bi имеет выраженный максимум в интервале от 20 до 50 ат. % Bi. Энтальпия смешения в свою очередь отрицательна, а ее концентрационная зависимость имеет минимум в том же интервале составов. Обнаруженные особенности в поведении калорических свойств подтверждают выдвинутые рядом авторов предположения о том, что в структуре расплавов системы Cs–Bi существует тенденция к образованию ионных комплексов в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами цезия, концентрация которых достигает максимума при определенных стехиометрических составах.

DOI: 10.31857/S0040364424060169

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие сплавы щелочных металлов с висмутом (ЩМ–Bi, где ЩМ – щелочной металл) относятся к классу так называемых ионно-металлических расплавов. По современным представлениям [1–4], из-за значительной разницы в электроотрицательности компонентов в данных расплавах наряду с металлическим типом связи существует и ионно-ковалентная связь. Согласно одной из наиболее популярных моделей, наличие ионно-ковалентной связи приводит к образованию в структуре расплавов ЩМ–Bi ионных комплексов в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами щелочного металла. Пример такой цепочки – комплекс вида $\text{ЩМ}_6^+[\text{Bi}_4]^{6-}$, включающий в себя четыре аниона висмута, соединенных между собой ковалентными связями, вокруг которых ионными связями удерживаются катионы щелочного металла. Средняя длина цепочки зависит от состава жидкого сплава и может быть в том числе и единичной длины (комплекс вида $\text{ЩМ}_3^+[\text{Bi}]^{3-}$) [1–4].

Следствием подобных структурных изменений является аномальное поведение различных

теплофизических и электрофизических свойств жидких сплавов данных систем при определенных концентрациях компонентов [5–7]. Так, например, на концентрационной зависимости электросопротивления жидкой системы Cs–Bi наблюдается гигантский максимум в районе 40 ат. % Bi (электросопротивление сплавов вблизи данной концентрации в несколько десятков раз превышает сопротивление жидких цезия и висмута), а температурный коэффициент электросопротивления становится отрицательным в интервале 20–50 ат. % Bi [5]. По мнению авторов [5], такое поведение связано с тем, что значительная часть валентных электронов оказываются «запертыми» в описанных выше ионных комплексах, что и приводит к аномально большому электросопротивлению при определенных концентрациях. Предполагается, что с ростом температуры происходит разрушение химического ближнего порядка и, соответственно, резкое падение сопротивления из-за увеличения числа электронов проводимости [5]. Непривычное для жидкометаллических сплавов поведение демонстрируют и термические свойства данной системы. Так, на концентрационной за-

висимости относительного избыточного молярного объема жидкой системы Cs–Bi имеется широкий минимум (величина которого достигает –41%) в интервале концентраций от 20 до 50 ат. % Bi, а объемный коэффициент теплового расширения достигает максимума при содержании 25 ат. % Bi [6]. Столь значительное объемное сжатие подтверждает высокую степень ионности химической связи в расплавах ЩМ–Bi, которая приводит к уменьшению межатомных расстояний [8]. Разрушение ассоциированных комплексов с ростом температуры, по-видимому, дает дополнительный вклад в тепловое расширение [6].

Существующие представления о характере межатомного взаимодействия в расплавах ЩМ–Bi косвенно подтверждаются рядом структурных исследований [9, 10]. Методом нейтронной дифракции была исследована структура жидких сплавов K–Bi, Rb–Bi [9] и Cs–Bi [10]. Сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования показало, что положение первого пика на функции радиального распределения для расплавов цезий–висмут близко к наименьшим расстояниям между атомами висмута в твердых фазах [10]. Это, по мнению авторов [10], может свидетельствовать о присутствии одиночных анионов Bi^{3-} и коротких полианионных цепочек в расплавах.

Вышеописанные структурные особенности жидких сплавов Cs–Bi должны отразиться и на поведении их калорических свойств. Однако энтальпия и теплоемкость расплавов Cs–Bi ранее не исследовалась, за исключением отдельных составов [11–16]. Таким образом, цель настоящей работы – обобщить опубликованные ранее данные по энтальпии и теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi с целью выявления особенностей в их поведении, связанных с предполагаемым наличием в их структуре ионных комплексов различной конфигурации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерение инкремента молярной энтальпии $H_T - H_{298.15\text{K}} = M[h_T - h_{298.15\text{K}}]$ сплавов (где T – температура, M – молярная масса, $h_T - h_{298.15\text{K}}$ – измеренный инкремент массовой энтальпии) проводилось на массивном калориметре смешения с изотермической оболочкой. Теплоемкость C_p рассчитывалась дифференцированием сглаженных данных по инкременту энтальпии. Конструкция калориметра и методика получения и обработки первичных экспериментальных данных подробно описаны в [17–19]. Согласно оценкам, погрешность получаемых данных по энтальпии на данной установке не превыша-

ет 0.3%. Заявленная точность была подтверждена в экспериментах по измерению инкремента энтальпии лейкосапфира Al_2O_3 . Данные по инкременту энтальпии лейкосапфира, полученные в [17], в интервале 575–1275 К отклоняются от эталонных значений [20] не более чем на 0.05%. Рассчитанная теплоемкость лейкосапфира в данном температурном интервале отличается от рекомендаций [20] не более чем на 0.16%.

Всего было исследовано шесть сплавов системы Cs–Bi с содержанием висмута 20.0 ат. % (далее – Cs80Bi20), 27.1 ат. % (Cs73Bi27), 40.0 ат. % (Cs60Bi40), 50.0 ат. % (Cs50Bi50), 57.0 ат. % (Cs43Bi57) и 66.65 ат. % (Cs33Bi67) [11–16]. Исходные металлы содержали не менее 99.9 мас. % цезия и 99.98 мас. % висмута. Приготовление образцов для исследования происходило в перчаточном боксе в атмосфере чистого аргона (99.992 об. %). Концентрация компонентов определялась весовым методом с помощью электронных весов, установленных в боксе. Неопределенность установления состава не превышала 0.02 ат. %. В качестве измерительных ячеек использовались ампулы из нержавеющей стали 12X18H10T, которые герметизировались электродуговой сваркой непосредственно внутри перчаточного бокса. Подробное описание процедуры приготовления каждого из сплавов приведено в работах [11–16].

Первичные данные по инкременту энтальпии жидких сплавов [11–16] аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами вида

$$H_T - H_{298.15\text{K}} = \sum_{i=0}^n A_i (T - T_L)^i.$$

Оптимальная степень n выбиралась исходя из поведения так называемой «экспериментальной» теплоемкости, получаемой путем численного дифференцирования экспериментальных данных по инкременту энтальпии [18]. Температура ликвидуса T_L каждого из сплавов определялась методом термического анализа непосредственно в печи калориметра с использованием измерительных ячеек, предназначенных для экспериментов по измерению инкремента энтальпии. Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии жидких сплавов Cs–Bi [11–16] приведены в таблице. Здесь ΔT – температурный интервал, в котором получены экспериментальные данные; N – число экспериментальных точек в интервале ΔT ;

$$\text{CAO} = 100 \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| \frac{H_{\text{эксп}}(T_i) - H_{\text{аппр}}(T_i)}{H_{\text{аппр}}(T_i)} \right|$$

– среднее абсолютное отклонение, i – номер экспериментальной точки, $H_{\text{эксп}}(T_i)$ – измерен-

Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов Cs–Bi

Сплав	Cs80Bi20	Cs73Bi27	Cs60Bi40	Cs50Bi50	Cs43Bi57	Cs33Bi67
ΔT , К	857–1076	952–1177	808–1127	694–1127	803–1127	906–1226
N	7	10	18	13	8	8
T_L , К	834	927.3	794.9	665.8	784.5	873.5
A_0 , Дж/моль	23927	27453	23435	17810	24218	31926
A_1 , Дж/(моль К)	37.08	45.38	42.46	40.88	39.61	36.59
A_2 , Дж/(моль К ²)	0	0	–0.00543	–0.00347	–0.00498	0
CAO, %	0.05	0.07	0.08	0.21	0.03	0.1
$\varphi(C_p)$, %	0.7	0.9	0.4–1.4	1.1–3.8	0.3–1.1	1.2

ное значение инкремента энтальпии при температуре T_i , $H_{\text{аппр}}(T_i)$ – рассчитанный по аппроксимационному уравнению инкремент энтальпии при температуре T_i ; $\varphi(C_p)$ – случайная погрешность C_p для доверительного интервала 95%.

На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi [11–16], а также жидких висмута и цезия [18, 21]. Как видно, значения C_p для всех исследованных расплавов Cs–Bi существенно превышают величины C_p для компонентов. Для ряда сплавов, которые были исследованы в относительно широком температурном интервале, наблюдается тенденция к уменьшению теплоемкости с ростом температуры.

У всех жидких сплавов наблюдается превышение теплоемкости над значениями, рассчитанными по правилу аддитивности для идеального раствора соответствующего состава. Максимальное отклонение наблюдается при температуре ликвидуса, с ростом температуры оно уменьшается. Это можно объяснить наличием в расплавах ассоциированных ионных комплексов и их распадом с ростом температуры. По мере уменьшения концентрации комплексов теплоемкость расплава приближается к теплоемкости идеального раствора. Наибольшее отклонение от правила аддитивности наблюдается у сплава Cs73Bi27: при температуре ликвидуса оно достигает 55%.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости теплоемкости жидкой системы Cs–Bi при температуре ликвидуса и 1000 К. Размытый максимум наблюдается в интервале концентраций от 20 до 50 ат. % Bi с пиком в окрестности 30 ат. % Bi, что близко к положению экстремумов на концентрационных зависимостях электрофизических и теплофизических свойств жидких сплавов данной системы [5–7].

С использованием данных по энтальпии смешения твердых фаз CsBi_2 , Cs_5Bi_4 , Cs_3Bi_2 и Cs_3Bi при 298.15 К [22], данных по инкременту энтальпии висмута [18] и цезия [21] и результатов по инкременту энтальпии сплавов Cs–Bi [11–16]

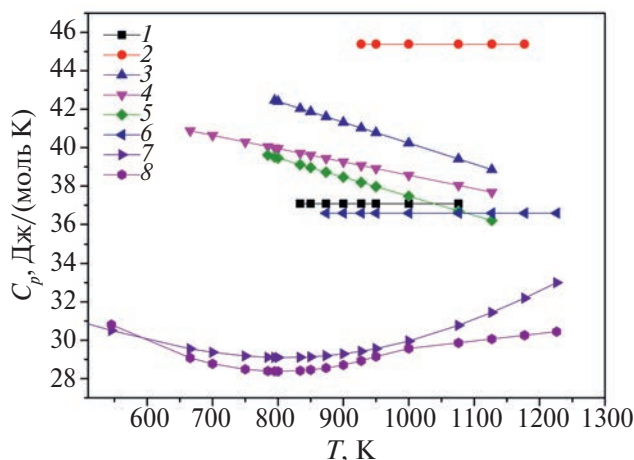


Рис. 1. Теплоемкость жидких сплавов Cs–Bi, а также чистых Cs и Bi в жидком состоянии в зависимости от температуры: 1 – Cs80Bi20 [11], 2 – Cs73Bi27 [12], 3 – Cs60Bi40 [13], 4 – Cs50Bi50 [14], 5 – Cs43Bi57 [15], 6 – Cs33Bi67 [16], 7 – Cs [21], 8 – Bi [18].

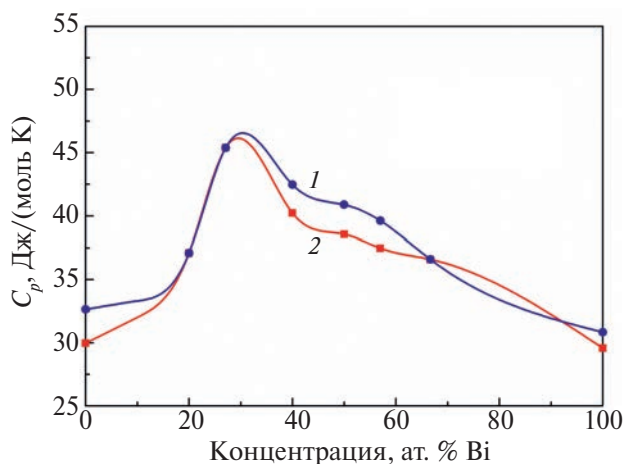


Рис. 2. Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi при температуре ликвидуса (1) и 1000 К (2): маркеры – значения C_p , рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (см. таблицу); кривые – интерполяция точек кубическими сплайнами.

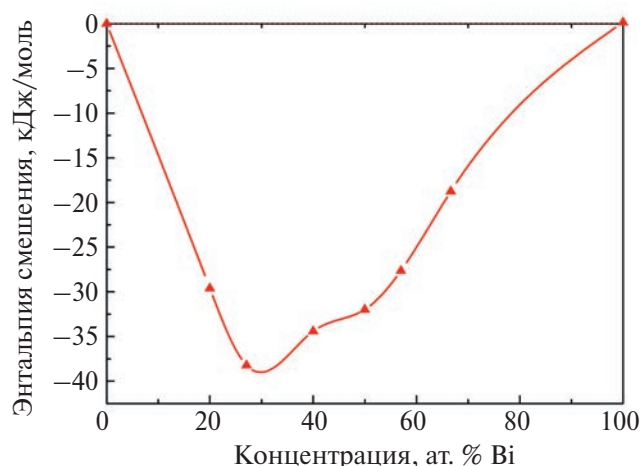


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Cs–Bi при 1000 К: маркеры – значения энтальпии смешения, рассчитанные с использованием данных [22]; кривая – интерполяция точек кубическими сплайнами.

построена концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Cs–Bi при температуре 1000 К (рис. 3). Отрицательная и очень большая по абсолютной величине энтальпия смешения свидетельствует о сильной межатомной связи. Минимум энтальпии смешения находится в интервале от 20 до 50 ат. % Bi, а полученная зависимость хорошо коррелирует с концентрационными зависимостями других структурно-чувствительных свойств жидкой системы Cs–Bi [5–7]. В частности, ее поведение вплоть до деталей совпадает с поведением избыточного молярного объема [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение и анализ экспериментальных данных по калорическим свойствам системы Cs–Bi показали, что теплоемкость жидких сплавов существенно превышает теплоемкость расплавов висмута и цезия, а следовательно, и теплоемкость их идеального раствора. Это различие постепенно уменьшается с ростом температуры. Положение экстремумов на концентрационных зависимостях теплоемкости и энтальпии смешения жидкой системы Cs–Bi совпадает с положением минимумов и максимумов на концентрационных зависимостях других теплофизических и электрофизических свойств [5–7]. Все это косвенно подтверждает существующие в литературе представления [1–4], согласно которым в структуре жидких сплавов системы Cs–Bi присутствуют ассоциированные ионные комплексы в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами цезия,

максимальное содержание которых достигается при определенных стехиометрических концентрациях. С ростом температуры, по-видимому, происходит диссоциация данных комплексов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИТ СО РАН № 121031800219-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van der Lugt W.* Zintl Ions as Structural Units in Liquid Alloys // *Phys. Scripta*. 1991. V. T39. P. 372.
2. *Van der Lugt W.* Polyanions in Liquid Ionic Alloys: a Decade of Research // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996. V. 8. № 34. P. 6115.
3. *Saboungi M.-L., Geertsma W., Price D.L.* Ordering in Liquid Alloys // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 207.
4. *Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В.* Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом // *Теплофизика и аэромеханика*. 2024. Т. 31. № 1. С. 175.
5. *Meijer J.A., van der Lugt W.* Resistivity of Liquid K–Bi and Cs–Bi Alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1989. V. 1. № 48. P. 9779.
6. *Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V.* Volume Contraction in Liquid Caesium–Bismuth Alloys // *Phys. Chem. Liq.* 2020. V. 58. № 2. P. 143.
7. *Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Stankus S.V.* Mutual Diffusion in Liquid Alloys of Heavy Alkali Metals with Bismuth // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1382. 012173.
8. *Franz J.R., Brouers F., Holzhey C.* Metal–Non-metal Transition in Liquid Alloys with Polyvalent Components // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. № 11. P. 2611.
9. *Hochgesand K., Winter R.* Structure of the Equiatomic Liquid Alloys K–Sb, K–Bi, and Rb–Bi over a Wide Temperature Range // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 7551.
10. *Van der Aart S.A., Verhoeven V.W.J., Verkerk P., van der Lugt W.* Structure of Liquid Caesium–Bismuth Alloys Studied by Neutron Diffraction // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 857.
11. *Khairulin A.R., Savchenko I.V., Stankus S.V.* Heat Capacity of Liquid $\text{Cs}_{80}\text{Bi}_{20}$ Alloy with a Partly Ionic Character of Interatomic Interaction // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1675. 012100.
12. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Khairulin A.R., Yatsuk O.S.* Enthalpy and Heat Capacity of $\text{Cs}_{72.9}\text{Bi}_{27.1}$ Alloy with a Partly Ionic Character of Interatomic Interaction in the Condensed State // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1382. 012190.
13. *Khairulin A.R., Stankus S.V.* Caloric Properties of $\text{Cs}_{60}\text{Bi}_{40}$ Alloy in the Temperature Range of 293–1125 K // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1677. 012165.
14. *Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С.* Энтальпия и теплоемкость сплава CsBi в интервале температур 293–1125 К // *Теплофизика и аэромеханика*. 2020. Т. 27. № 2. С. 333.

15. Хайрулин А.Р., Савченко И.В., Станкус С.В. Калорические свойства сплава $\text{Cs}_{0.43}\text{Bi}_{0.57}$ в твердом и жидком состояниях // Тез. докл. 13-й Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск: ИХ СО РАН, 2020. С. 184.
16. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Козловский Ю.М. Энтальпия и теплоемкость интерметаллического соединения CsBi_2 в твердом и жидком состояниях // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25. № 4. С. 665.
17. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Высокотемпературный калориметр смешения для исследования веществ и материалов в твердом и жидком состояниях // ПТЭ. 2017. № 4. С. 150.
18. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Калорические свойства жидкого висмута // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 30.
19. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Расчектаева Е.П. Термохимические свойства «металлической соли» $\text{Rb}_{73}\text{Bi}_{27}$ в твердом и жидком состояниях // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 9. С. 1379.
20. Ditmars D.A., Douglas T.B. Measurement of the Relative Enthalpy of Pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NBS Heat Capacity and Enthalpy Standard Reference Material No. 720) from 273 to 1173 K // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1971. V. 75A. P. 401.
21. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд.: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расшир. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
22. Djaballah Y., Said Amer A., Uğur Ş., Uğur G., Hidoussi A., Belgacem-Bouzida A. Thermodynamic Description of the Bi–Cs and Bi–Tm System Supported by First-principles Calculations // CALPHAD. 2015. V. 48. P. 72.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ *n*-ПЕНТАНА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ДО 700 К ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 100 МПа¹

© 2024 г. Б. А. Григорьев¹, И. С. Александров^{2, *}, А. А. Герасимов²

¹ Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

² Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

*E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Поступило в редакцию 10.09.2022 г.

После доработки 22.10.2024 г.

Принято к публикации 03.12.2024 г.

Собраны и критически проанализированы литературные данные о коэффициенте теплопроводности технически важного углеводорода — нормального пентана. Отобраны наиболее надежные, согласующиеся между собой данные, на основе которых разработано новое корреляционное уравнение теплопроводности *n*-пентана. Уравнение разрабатывалось в переменных температура—плотность и применимо в диапазоне температур от тройной точки до 700 К и при давлениях до 100 МПа. Разработанное уравнение корректно воспроизводит поверхность состояния и позволяет рассчитывать коэффициент теплопроводности с погрешностью, близкой к погрешности экспериментального исследования. В частности, средняя относительная погрешность описания теплопроводности *n*-пентана новым уравнением не превышает 2.5–3.0%.

DOI: 10.31857/S0040364424060172

ВВЕДЕНИЕ

Нормальный пентан — представитель нормальных алканов, относится к технически важным веществам, для которых необходимы надежные данные о свойствах переноса в широком диапазоне температур и давлений. Эти данные используются при расчетах для теплообменного оборудования, транспортных систем, энергетических установок и т.д. Наряду с этим сведения о теплофизических свойствах чистых веществ и их растворов имеют и большой научный интерес. Методы расчета по упрощенным моделям межмолекулярного взаимодействия недостаточно точны. Надежным источником достоверной информации, в частности, о теплопроводности веществ в широкой области параметров состояния является эксперимент. Однако восполнить информационный вакуум о теплофизических свойствах углеводородов на основе только экспериментальных данных невозможно по причине ограниченности практических исследований из-за растущих трудовых и

материальных затрат. Поэтому разработка экспериментально и теоретически обоснованных корреляционных зависимостей для расчета коэффициентов переноса в широком диапазоне параметров состояния актуальна, так как позволяет восполнить дефицит в надежных данных о теплофизических свойствах, необходимых для использования в науке и промышленности.

В литературе имеется интерполяционное уравнение для теплопроводности *n*-пентана, разработанное зарубежными авторами [1]. В работе [1] предлагается корреляция полиномиального вида, описывающая теплопроводность *n*-пентана в диапазоне температур от тройной точки до 600 К и при давлениях до 100 МПа. Поскольку с момента публикации данного уравнения появились новые экспериментальные исследования коэффициента теплопроводности *n*-пентана [2, 3], стали возможны разработки корреляции с учетом новых данных и с более широким диапазоном применимости по параметрам состояния.

Предлагаемое уравнение имеет более компактную форму по сравнению с корреляцией [1]. Это обусловлено введением экспоненциальных членов в уравнение и позволяет сократить количество членов ряда. Однако такое решение вы-

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

звало проблему оптимизации формы уравнения в нелинейном варианте. Для этого нами был применен математический алгоритм на базе метода случайного поиска [4]. Метод хорошо апробирован и активно применяется для разработки в том числе и фундаментальных уравнений состояния, что и было сделано в [5] применительно к уравнению состояния *n*-пентана. В [1], по-видимому, применялся один из градиентных методов оптимизации, на что указывают целочисленные степени при приведенной температуре. При этом для всех трех веществ, рассмотренных в [1], применялась единая форма корреляционного уравнения. Форма предлагаемого уравнения оптимизировалась индивидуально для *n*-пентана. Алгоритм позволил оптимизировать значения показателей степеней при приведенных параметрах и добиться наилучшего приближения расчетной термодинамической поверхности к реальной. Следует отметить, что набор данных, надежных для включения в обработку, существенно отличается от принятых в [1]. Ниже описывается форма уравнения, особенности его разработки и включения данных в оптимизационную процедуру.

УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ *n*-ПЕНТАНА

Интерполяционное уравнение теплопроводности разработано на основе отобранных наиболее надежных экспериментальных данных, опубликованных в литературе. Для описания коэффициента теплопроводности *n*-пентана принято уравнение в форме, предложенной в [4]:

$$\lambda(\rho, T) = \lambda^0(T) + \lambda^r(\delta, \tau), \quad (1)$$

где $\lambda^0(T)$ — теплопроводность разреженного газа при нулевой плотности; $\lambda^r(\delta, \tau)$ — избыточная теплопроводность; $\delta = \rho/\rho_c$; $\tau = T_c/T$; ρ_c , T_c — параметры приведения, в качестве которых приняты критические значения для *n*-пентана: $\rho_c = 3.2155$ кг/кмоль, $T_c = 469.60$ К.

Теплопроводность разреженного газа в свою очередь определяется как

$$\lambda^0(T) = N_1 \left[\frac{\eta^0(T)}{1 \text{ мк Па с}} \right] + N_2 \tau^{t_2} + N_3 \tau^{t_3}, \quad (2)$$

где $\eta^0(T)$ — вязкость разреженного газа при нулевой плотности, мкПа с.

Избыточная теплопроводность аппроксимирована уравнением

$$\lambda^r(\delta, \tau) = \sum_{i=4}^5 N_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=6}^9 N_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{l_i}). \quad (3)$$

Вязкость разреженного газа $\eta^0(T)$ определяется по уравнениям

$$\eta^0(T) = \frac{0.0266958(MT)^{1/2}}{\sigma^2 S_\eta^*(T^*)}, \quad (4)$$

$$\ln S_\eta^* = \sum_{i=0}^2 a_i (\ln T^*)^i, \quad (5)$$

где $M = 72.1488$ — масса 1 кмоль, кг/кмоль; T — температура, К; σ — линейный масштабный параметр потенциала Леннарда-Джонса, нм; ε/k_B — энергетический масштабный параметр, К; $S_\eta^*(T^*)$ — приведенный эффективный интеграл столкновений, аппроксимированный уравнением (5); T^* — приведенная температура $T^* = k_B T/\varepsilon$; k_B — константа Больцмана.

Поиск коэффициентов и показателей степени при температуре и плотности в уравнениях (1)–(4), а также коэффициентов приведенного эффективного интеграла столкновений (5) осуществлялся методом случайного поиска [3]. Для расчета плотности при известной температуре и давлении использовалось фундаментальное уравнение состояния *n*-пентана [5]. Уравнение (5) получено обработкой данных о вязкости в газовой фазе [6]. При поиске коэффициентов вводились ограничения на форму поверхности состояния, обеспечивающие «правильные» знаки производных и тем самым улучшающие экстраполяционные возможности уравнения. Коэффициенты и показатели степени для уравнений (2), (3) и (5) представлены в табл. 1 и 2.

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При формировании массива экспериментальных данных предпочтение отдавалось широкодиапазонным значениям, для которых имелась полная информация о методе получения и погрешности измерения. Данные, представленные в узком диапазоне параметров, как, например, в [7], использовались только для сравнения с результатами по разработанному уравнению. Такая же логика применялась и к данным, полученным более полувека назад и имеющим высокую погрешность измерения. К ним относится работа [8], представляющая в основном исторический интерес.

Из наиболее представительных и широкодиапазонных исследований, которым отдавалось предпочтение, следует отметить работы [9–11]. В [12] рассматривался узкий диапазон температур на линии насыщения, и эти результаты в обработку не включались. Справочные данные [13], полученные с помощью графоаналитической обработки экспериментальных данных, опубликованных до 1976 г., также вошли в обрабатываемый массив. Важными для разработки широкодиапазонного интерполяционного урав-

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнений (4) и (5)

a_0	a_1	a_2	σ , нм	ε/k_B , К
0.45689507	−0.39452193	−0.03815711	0.5772	346.0

Таблица 2. Коэффициенты и показатели степени в уравнениях (2) и (3)

i	N_i	t_i	d_i	l_i
1	−431.27605	—	—	—
2	101.14800	−1.2940	—	—
3	365.03354	−1.5542	—	—
4	−9.5063064	2.1209	1	—
5	1.2777625	1.5911	3	—
6	10.915897	0.3402	5	1
7	−29.948748	4.3937	7	2
8	64.617694	4.7899	6	2
9	9.1361490	0.3008	1	3

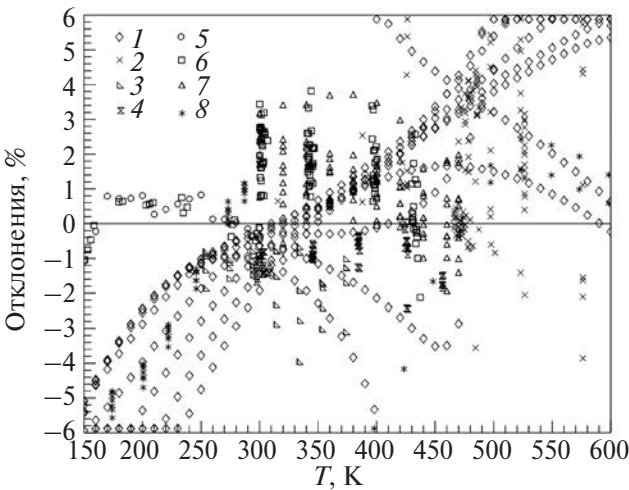


Рис. 1. Отклонения экспериментальных данных о теплопроводности *n*-пентана, включенных в обработку: 1 – [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – [9], 5 – [10], 6 – [11], 7 – [13], 8 – [14, 15].

нения являются также данные, полученные в жидкой фазе в низкотемпературной области [14] и в газовой фазе при высоких температурах [15]. В [9] использовался стационарный метод нагретой проволоки. Вероятная неопределенность отдельного измерения по оценке [9] не превышает $\pm 1.5\%$. В [11] также использовался метод нагретой проволоки. Вероятная неопределенность результата измерения теплопроводности по оценке [11] не превышает $\pm 2.0\%$. В [14, 15] измерения производились в трикалориметре в режиме монотонного охлаждения. Неопределенность результата измерения теплопроводности оценивается авторами [14, 15] в $\pm 2.0\%$. Ха-

рактер отклонений показан на рис. 1, где также представлено сравнение с расчетными данными по уравнению [1].

Данные [14] являются единственными, полученными в низкотемпературной области при повышенных давлениях до 50 МПа. Поэтому включение их в обработку было весьма важным. Однако анализ показал, что температурный ход теплопроводности при низких температурах отличается от установленного в работах [10, 11] и плохо согласуется с результатами, полученными при более высоких температурах. Поэтому была произведена обработка данных разных авторов о теплопроводности *n*-пентана при атмосферном давлении в диапазоне температур от тройной точки 143.47 К до нормальной температуры кипения 309.22 К, исключая данные [14].

Полученное интерполяционное уравнение (теплопроводность λ в мВт/(м К), температура T в К)

$$\lambda = 106.6139 + 129.5784 \left(\frac{T}{100} \right) - 73.45773 \left(\frac{T}{100} \right)^2 + 10.26334 \left(\frac{T}{100} \right)^3$$

описывает отобранные экспериментальные данные о теплопроводности *n*-пентана при атмосферном давлении (54 экспериментальные точки) со среднеквадратичным отклонением 0.62%. По этому уравнению производилась коррекция температурного хода данных [14] с сохранением барической зависимости. Такой подход позволил получить согласованные данные и, как результат, физически правильную поверхность состояния (рис. 2). На рис. 2 показана критическая аномалия теплопроводности, рассчитанная по обобщенным зависимостям, представленным в [16]. Однако надежные данные о теплопроводности *n*-пентана в критической области отсутствуют, поэтому расчет критической аномалии носит оценочный характер. При этом в табл. 3 приведены отклонения для оригинальных данных [14] без коррекции.

При определении коэффициентов уравнений (2) и (3) в обработку включались данные [9, 10, 12–14], а также значения для газовой фазы [2, 3]. Данные остальных авторов использовались для сравнения. Надежность выполненных согласований подтверждают новые данные [2], полученные в широком диапазоне температур и давлений. Отклонения от расчетных значений нахо-

Таблица 3. Результаты сравнения экспериментальных данных о теплопроводности *n*-пентана с рассчитанными по (1) значениями

Источник	Количество точек	Диапазоны параметров		COO, % (1)
		<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	
[2]	333	309–621	0.075–53	2.38
[3]	35	254–374	0.1–30	1.58
[7]	5	323–423	0.1	1.44
[8]	30	278–441	1.4–34.5	6.47
[9]	51	296–457	0.1–49	1.05
[10]	16	150–300	0.1	0.50
[11]	122	150–433	0.1–220	1.46
[12]	6	299–379	Насыщение	1.41
[13]	99	300–470	0.1–220	1.29
[14]	42	174–287	0.1–50	2.55
[15]	18	373–624	0.1–2.0	2.57
[17]	1	298	0.1	0.69
[18]	132	306–359	1.8–505	1.46
[19]	1	306	0.1	0.25
[20]	36	296–428	3.4–34.4	3.53
[21]	12	297–306	0.1	1.72
[22]	12	343–407	0.1–0.5	1.59

Примечание. COO – среднее относительное отклонение.

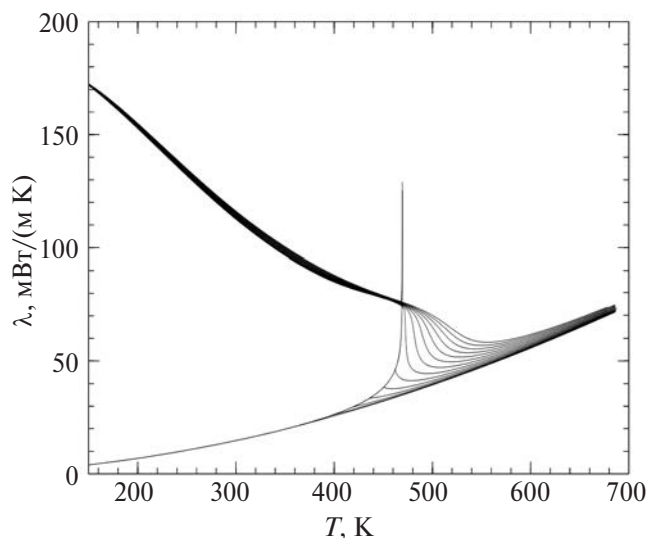


Рис. 2. Диаграмма состояния теплопроводность–температура для *n*-пентана.

дятся в пределах оцененной в [2] неопределенности. Анализ отклонений и результатов, представленных в табл. 3, позволяет заключить, что среднее вероятное значение неопределенности расчетных значений теплопроводности составит ~3%. Отклонения, превышающие 3.0% на рис. 1, относятся к значениям теплопроводности, полученным при давлениях свыше 150 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе надежных экспериментальных данных разработано новое корреляционное уравнение теплопроводности нормального пентана. Разработанное уравнение является новым, экспериментально обоснованным и позволяет с высокой точностью рассчитывать теплопроводность нормального пентана в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа. Погрешность расчета составляет 2.5–3.0%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vassiliou C.-M., Assael M.J., Huber M.L., Perkins R.A. Reference Correlations of the Thermal Conductivity of Cyclopentane, iso-Pentane, and *n*-Pentane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2015. V. 44. № 3. 033102.
2. Le Neindre B., Desmarest P., Lombardi G., Kayser M., Chavignac G., Gumerov F., Garrabos Y. Thermal Conductivity of Gaseous and Liquid *n*-Pentane // Fluid Phase Equilibria. 2018. V. 460. P. 146.
3. Wang X., Qiu S., Wu J., Abdulagatov I.M. Measurements of the Thermal Conductivity of *n*-Pentane, Isopentane, 1-Pentene, and 1-Pentanol in the Temperature Range from 253 to 373 K at Pressures up to 30 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 1993.
4. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon and Air // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. № 1. P. 21.
5. Александров И.С., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. Новое фундаментальное уравнение состояния нормального пентана // Вести газовой науки. Науч.-техн. сб. 2016. № 4. С. 87.
6. Люстерник В.Е., Жданов А.Г. Вязкость углеводородов метанового, этиленового и ацетиленового ряда в газовой фазе // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1973. № 3. С. 95.
7. Smith W.J.S., Durbin L.D., Kobayashi R. Thermal Conductivity of Light Hydrocarbons and Methane-propane Mixtures at Low Pressures // J. Chem. Eng. Data. 1960. V. 5. № 3. P. 316.
8. Carmichael L.T., Jacobs J., Sage B.H. Thermal Conductivity of Fluids. *N*-Pentane // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. № 1. P. 31.
9. Богатов Г.Ф. Теплопроводность жидкостей. *N*-пентан // Изв. вузов. Нефть и газ. 1969. № 10. С. 68.
10. Brykov V.P., Mukhamedzyanov G.Kh., Usmanov A.G. Experimental Investigation of the Thermal Conductivity of Organic Fluids at Low Temperatures // J. Eng. Phys. 1970. V. 18. № 1. P. 62.
11. Мухамедзянов И.Х., Мухамедзянов Г.Х., Усманов А.Г. Теплопроводность жидких предельных углеводородов при давлениях до 2250 бар // Тр. КХТИ им. С.М. Кирова. № 47. Казань: КХТИ, 1971. С. 22.

12. *Mallan G.V., Michaelian M.S., Lockhart F.J.* Liquid Thermal Conductivities of Organic Compounds and Petroleum Fractions // *J. Chem. Eng. Data*. 1972. V. 17. № 4. P. 412.
13. *Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е.* Теплопроводность жидкостей и газов. М.: Изд-во стандартов, 1978. 472 с.
14. *Назиев Я.М., Гумбатов Я.М., Ахмедов А.К.* Исследование теплопроводности некоторых жидких углеводородов при различных температурах и давлениях // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 1981. № 12. С. 42.
15. *Назиев Я.М., Гумбатов Я.М., Ахмедов А.К.* Исследование теплопроводности *n*-пентана, *n*-гептана и их смесей с *n*-гексаном в газообразном состоянии при высоких температурах // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 1984. № 6. С. 50.
16. *Olchowy G.A., Sengers J.V.* A Simplified Representation for the Thermal Conductivity of Fluids in the Critical Region // *Int. J. Thermophys.* 1989. V. 10. P. 417.
17. *Rowley R.L., White G.L.* Thermal Conductivities of Ternary Liquid Mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 1987. V. 32. № 1. P. 63.
18. *Palavra A.M.F., Wakeham W.A., Zalaf M.* Thermal Conductivity of Normal Pentane in the Temperature Range 306–360 K at Pressures up to 0.5 GPa // *Int. J. Thermophys.* 1987. V. 8. № 3. P. 305.
19. *Papadaki M., Schmitt M., Seitz A., Stephan K., Taxis B., Wakeham W.A.* Thermal Conductivity of R134a and R141b within the Temperature Range 240–307 K at the Saturation Vapor Pressure // *Int. J. Thermophys.* 1993. V. 14. № 2. P. 173.
20. *Sun L., Venart J.E.S., Prasad R.C.* The Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Liquid *n*-Pentane // *Int. J. Thermophys.* 2002. V. 23. № 2. P. 391.
21. *Watanabe H., Seong D.J.* The Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid *n*-Alkanes: C_nH_{2n+2} ($n = 5$ to 10) and Toluene // *Int. J. Thermophys.* 2002. V. 23. № 2. P. 337.
22. *Dohrn R., Fonseca J.M., Albers R., Kusan-Bindels J., Marrucho I.M.* Thermal Conductivity of Polyurethane Foam Cell Gases: Improved Transient Hot Wire Cell-data of Isopentane + *n*-Pentane Mixtures – Extended Wassiljewa-model // *Fluid Phase Equilibria*. 2007. V. 261. P. 41.