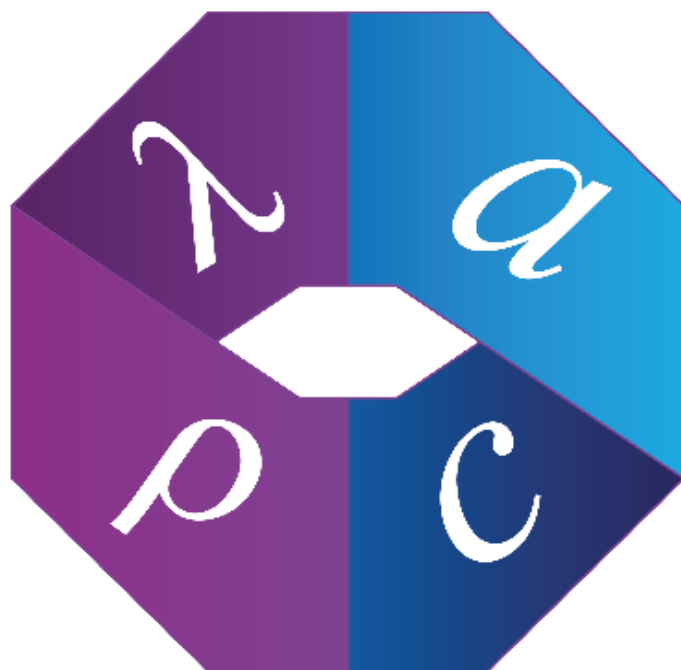


**V МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**



**СОВРЕМЕННЫЕ
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЙ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВЕЩЕСТВ**

23 – 24 мая 2019 года

**Санкт-Петербург
2019**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

V МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ

***«Современные методы
и средства исследований
теплофизических свойств веществ»***

23 – 24 мая 2019 года

Сборник трудов

Санкт-Петербург

2019

УДК 004; 53; 54; 531; 532; 535; 536; 538; 539;
541; 544; 546; 550; 551; 577; 621; 623; 624;
629; 643; 664; 665; 666; 669; 678; 699
ББК 22.36; 31.3; 31.31; 31.32; 38.113

V Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ».
23 – 24 мая 2019 г.: Сборник трудов. – СПб.: Университет ИТМО, 2019. – 332 с.

ISBN 978-5-7577-0613-9

В сборнике представлены материалы докладов по следующим направлениям: методы и средства исследований теплофизических свойств веществ; метрология и автоматизация теплофизических измерений; результаты исследований теплофизических свойств в области низких, умеренных и высоких температур.

Редакционная коллегия: И.В. Баранов, Ю.П. Заричняк, С.Е. Буравой, Е.С. Платунов, Е.В. Тамбулатова, В.А. Самолетов

Рекомендованы к изданию советом мегафакультета БТиНС Университета ИТМО 04.10.2019 № 10.

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019

© Авторы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Ивлиев А.Д., Черноскутов М.Ю., Мешков В.В., Куриченко А.А., Морева Н.И. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИТТРИЙ- ГОЛЬМИЙ. РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ В РАССЕЙАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ	8
Пономарев С.В., Буланова В.О., Буланов Е.В., Дивин А.Г., Саид Султан Саид Аль-Бусаиди ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕТОДА ЛИНЕЙНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛОТЫ И ОСНОВНОГО КОНСТРУКЦИОННОГО РАЗМЕРА УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УЛУЧШЕНИИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В СИСТЕМЕ МЕНЕДЖМЕНТА ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	21
Анисимов М.П., Шишкин Н.Е. НУКЛЕАЦИЯ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ.....	32
Лепешкин А.Р. НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ, НИЗКОЧАСТОТНЫХ И ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ И НОВЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ.....	49

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ №1. МЕТОДЫ, ПРИБОРЫ И СРЕДСТВА АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

СЕКЦИЯ №2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Председатель – д.т.н., проф. Баранов Игорь Владимирович

Секретарь – Крылов Василий Александрович

Старостин А.А., Скрипов П.В. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРАТКОВРЕМЕННО ПЕРЕГРЕТЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА	63
Пилипенко Н.В., Халявин А.М. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ТЕПЛООБМЕНА ПУТЕМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ...	72
Алексеев Р.З., Иванов В.А., Большев К.Н., Алексеев Ю.Р. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗШИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ	78
Ходунков В.П. ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫШЕ 5000 К: МИФ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ?.....	83
Тимофеев А.М., Кравцова О.Н., Таппырова Н.И., Иванов В.А. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ГЛИНИСТЫХ ГРУНТАХ	97
Заричняк Ю.П., Марова А.А. СТРУКТУРА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ «НАНОЛУКОВИЦ» НИТРИДА БОРА В N N S МАЛЫХ ГРУПП.....	104
Старостин Е.Г., Таппырова Н.И., Кравцова О.Н., Иванов В.А., Протодьяконова Н.А. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОГРАДИЕНТНОГО КОЭФФИЦИЕНТА И ОЦЕНКА ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ВЛАЖНОГО ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА.....	110

Котов А.Н., Старостин А.А., Шангин В.В. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИМПУЛЬСНОЙ ТЕРМОРЕФЛЕКТОМЕТРИИ НА ОБРАЗЦАХ СЕЛЕНИДА РТУТИ...	119
Корчагина Е.Н., Казарцев Я.В., Варганов В.П., Соловьев И.В. О СОЗДАНИИ ЭТАЛОННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕР ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	124
Самусевич К.Л., Исаченко Г.Н., Константинов П.П. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ ПРЯМЫМ И КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ НА ПРИМЕРЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Mg_2Si-Mg_2Sn	131
Лукьянов К.В., Котов А.Н., Старостин А.А., Скрипов П.В. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ВЛАГИ НА ТЕПЛООБМЕН ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ ПРОВОЛОЧНОГО ЗОНДА В ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ.....	137
Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З., Дадашев И.Н. УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ.	143
Кириллин А.Р., Жирков А.Ф., Мисайлов И.Е. ТЕРМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СНЕЖНОГО ПОКРОВА НА ЭЛЬКОНСКОМ ГОРСТЕ.....	150
Жирков А.Ф., Кириллин А.Р., Жижин В.И. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛМАЗОВ НА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЕ....	156
Макарова Е.С., Тхоржевский И.Л., Асач А.В., Новотельнова А.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА.....	164
Кириллин А.Р., Жирков А.Ф., Малышев А.В., Большев К.Н. ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПОЛЕВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГРУНТОВ МЕТОДОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ЗОНДА ПОСТОЯННОЙ МОЩНОСТИ.....	172

<p>Асач А.В., Фомин В.Е., Тхоржевский И.Л., Новотельнова А.В., Тукмакова А.С.</p> <p>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗЦА НА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ВСПЫШКИ.....</p>	178
<p>Герасютенко В.В., Кораблев В.А., Шарков А.В., Минкин Д.А.</p> <p>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ КОНТАКТНОГО ТЕПЛООБМЕНА МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ.....</p>	184
<p>Кириллин А.Р., Жижин В.И., Железняк М.Н.</p> <p>ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ВОСТОЧНОГО КРЫЛА ЯКУТСКОГО ПОДНЯТИЯ АЛДАНСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ.....</p>	197
<p>Тукмакова А.С., Новотельнова А.В., Щеглова Д.Б.</p> <p>ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ.....</p>	205
<p>Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И., Юдин И.К.</p> <p>ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МОЩНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ И ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЕ СПОСОБЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ИХ МОЩНОСТИ.....</p>	212
<p>Набережный А.Д., Саввина А.Е., Егорова А.Д., Кузьмин Г.П.</p> <p>ПРОЦЕССЫ МИГРАЦИИ ВЛАГИ ПРИ ПРОМЕРЗАНИИ ГРУНТОВОГО РАСТВОРА В РЕБРИСТЫХ БУРООПУСКНЫХ СВЯЯХ.....</p>	217
<p>Шарипов А.Ф., Куликов В.Д.</p> <p>ИЗУЧЕНИЕ АНОМАЛИЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ УВ-СМЕСЕЙ НА PVT-УСТАНОВКЕ.....</p>	222
<p>Тикина И.В., Барбин Н.М.</p> <p>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ Pb, Bi, Sn, Cd.....</p>	233

Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е. ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО КОБАЛЬТО-КУПРАТО- МАНГАНИТА $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К.....	237
Аругюнов Б.А., Козлов А.В. ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ ФРЕОНОВ НА ЛИНИЯХ НАСЫЩЕНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР.....	244
Попов В.М., Дорняк О.Р., Никитин В.В. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КЛЕЕВЫХ ПРОСЛОЕК НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЁВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТОИМПУЛЬСНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ.....	250
Давлатшоев С.К., Кобулиев З.В., Сафаров М.М. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА МОНИТОРИНГА ОСНОВАНИЯ ПЛОТИНЫ НА ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ПОРОДАХ..	256
Давлатшоев С.К., Кобулиев З.В., Сафаров М.М. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА В ОСНОВАНИИ ПЛОТИНЫ НА ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ПОРОДАХ	269
Собиров Д.Ф., Сафаров М.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) (В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ).....	282
Давлатшоев С.К., Кобулиев З.В., Сафаров М.М. ИЗМЕРЕНИЯ ДИАПАЗОНА ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ВО ВРЕМЕНИ В ОСНОВАНИИ ПЛОТИНЫ РОГУНСКОЙ ГЭС.....	292
Давлатшоев С.К., Кобулиев З.В., Сафаров М.М. ИЗМЕРЕНИЯ ДИАПАЗОНА ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОСНОВАНИИ ПЛОТИНЫ РОГУНСКОЙ ГЭС.....	301
Королева Ю.В., Магомадов А.С. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕСНОЙ ВОДЫ ИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ПРОЦЕССАХ ТЕПЛО-МАССОПЕРЕНОСА.....	309

Анисимов М.П., Шишкин Н.Е.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ И НУКЛЕАЦИИ НА
ИНТЕНСИВНОСТЬ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ.....

323

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ИТТРИЙ-ГОЛЬМИЙ. РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ В РАССЕЯНИЕ
ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ**

**д. ф.-м.н., профессор Ивлиев А.Д.¹, Черноскутов М.Ю.¹, Мешков В.В.¹,
Куриченко А.А.², Морева Н.И.**

¹ ФГАОУ ВО «Российский государственный
профессионально-педагогический университет»
620012, Екатеринбург, ул. Машиностроителей, д. 11

² ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»
620144, Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

¹ ad_i48@mail.ru

**THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS OF YTTRY-
GOLMY. SEPARATION OF ELECTRON SCATTERING
CONTRIBUTIONS CONDUCTIVITY**

**grand ph.d., professor Ivliev A.D.¹, Chernoskutov M.Yu.¹, Meshkov V.V.¹,
Kurichenko A.A.², Moreva N.I.**

¹ The Russian State Vocational Pedagogical University
11, Mashinostroiteley str., 620012, Ekaterinburg

² Ural State Mining University
30, Kuibyshev str., 620144, Ekaterinburg

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-08-00275
и № 14-08-00228)*

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research
(Grants No. 11-08-00275 and No. 14-08-00228)*

Рассмотрены механизмы переноса теплоты и рассеяния носителей в сплавах иттрий-гольмий при температурах больших, чем температуры Дебая и магнитного упорядочения. Установлено, что магнитное рассеяние в сплавах иттрий-гольмий монотонно убывает по мере повышения температуры. Примесный компонент подчиняется правилу Нордгейма. Последнее указывает на стабильность структуры энергетического спектра коллективизированных электронов сплавов.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, электронная теплопроводность, теплоемкость, температура.

The mechanisms of heat transfer and carrier scattering in yttrium – holmium alloys at temperatures higher than the Debye temperature and magnetic ordering are considered. It is established that magnetic scattering in yttrium – holmium alloys

monotonously decreases with increasing temperature. The impurity component is subject to the rule of Nordheim. The latter indicates the stability of the structure of the energy spectrum of collectivized electrons of the alloys.

Keywords: rare earth metals, electronic thermal conductivity, heat capacity, temperature.

Редкоземельные металлы (РЗМ) – конденсированное состояние скандия, иттрия, лантана и лантаноидов. Особенностью этой группы элементов является то, что в металлическом состоянии они обладают близкими энергетическими структурами коллективизированных электронов, но значительно отличающимися структурами ионных остовов.

В настоящей работе анализируются особенности изменения кинетических характеристик сплавов иттрий-гольмий, экспериментально изученных нами ранее [1, 2]. Сплавы иттрия и гольмия представляют интерес потому, что иттрий является паулевским парамагнетиком, в то время как гольмий является носителем самого большого среди РЗМ полного квантового числа, благодаря чему обладает и заметным магнетизмом [3]. В твердых растворах иттрий-гольмий должны реализоваться все основные типы рассеяния электронов, а именно фононный, магнитный и примесный. Анализ будет подвергнута область температур выше температур Дебая и магнитного упорядочения.

Эксперимент показал, что температуропроводности a и теплопроводности λ сплавов в рассмотренном диапазоне температур монотонно возрастают. Электрическое сопротивление ρ возрастает, однако скорость роста сопротивления при повышении температуры замедляется (кривая ρ (Θ) имеет отрицательную кривизну). Расчет, проведенный на основании закона Видемана-Франца [4], показал, что в основном теплопередача сплавов осуществляется электронным механизмом; более того, именно электронный механизм ответственен за рост теплопроводности.

На рисунке 1 в качестве примера показаны температурные зависимости теплопроводностей некоторых сплавов и их электронные составляющие. Опыт показал, также, что в целом поведение чистых иттрия и гольмия и их твердых растворов однотипно, однако между значениями свойств имеется количественная разница. Для того чтобы выяснить причину появления количественных расхождений, необходимо определить, какие причины обеспечивают рассеяние электронов в чистых металлах и их сплавах.

Характеры изменения электронной теплопроводности и температуропроводности указывают на то, что коллективизированные электроны в сплавах обладают многополосным энергетическим спектром [5, 6]. В этом случае для описания кинетических характеристик следует рассмотреть модель многополосной проводимости электронов – модель Мотта [7]. Данная модель применима к проводникам со сложной

энергетической структурой коллективизированных электронов, что имеет место, в частности, в чистых РЗМ [8, 9].

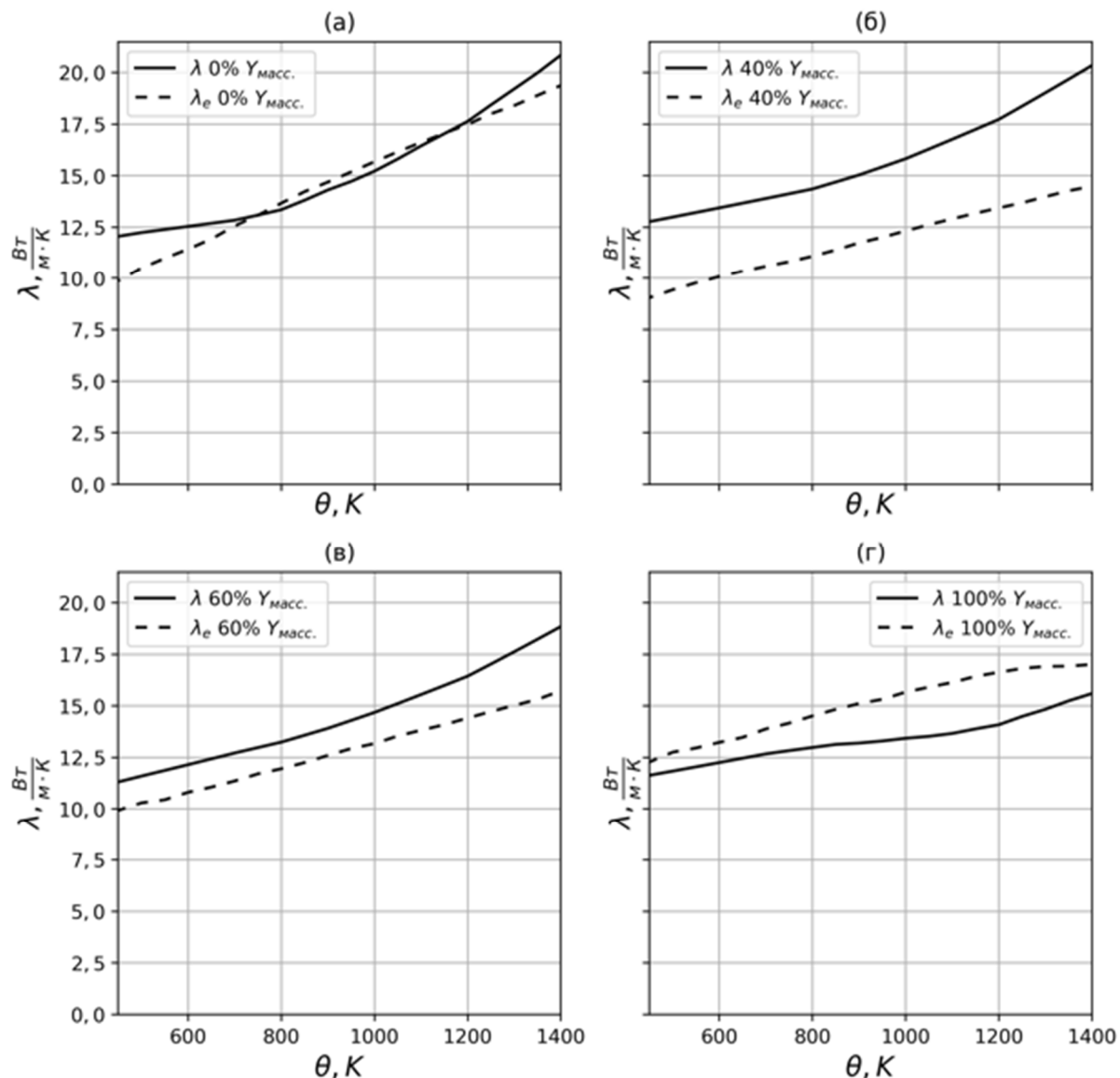


Рис. 1. Температурные зависимости общих и электронных составляющих теплопроводностей некоторых сплавов Y-Ню

В простейшем виде эта модель рассматривает две энергетические полосы s- и d-электронов [7]. Первая s-полоса имеет сравнительно низкую и слабоизменяющуюся плотность электронных состояний $N_s(W)$, а потому s-электроны обладают малой эффективной массой [10]. Вторая d-полоса является узкой, плотность состояний электронов в ней $N_d(W)$ значительно выше, чем в s-полосе, и изменяется она в зависимости от энергии электронов значительно более сильно, чем $N_s(W)$. Вследствие этого d-электроны имеют значительно большую эффективную массу, чем s-электроны.

Имея в виду электронную теплопроводность, в дальнейшем будем рассматривать связанную с ней электропроводность, как наиболее простое кинетическое свойство. Наличие двух энергетических полос электронов позволяет полную проводимость вещества $\sigma = 1/\rho$ представить в виде суммы проводимостей каждой из полос [5, 6]

$$\sigma = 1/\rho = \sigma_s + \sigma_d, \quad (1)$$

где σ_s и σ_d – проводимости, обусловленные движением s- и d-электронов соответственно. Не претендуя на количественную точность, упростим это соотношение, предположив, что вследствие разных величин эффективных масс $\sigma_s \gg \sigma_d$. Тогда

$$\sigma = 1/\rho \approx \sigma_s = 1/\rho_s, \quad (2)$$

где ρ_s – удельное электрическое сопротивление проводника, создающееся за счет s-электронов. Величина удельного электрического сопротивления, а следовательно и проводимости, ограничивается процессами рассеяния носителей [10]. Вне зависимости от физической природы рассеяния, изменение состояний s-электронов может происходить двумя путями: либо электрон остается в s-полосе (ss-переход, вклад ρ_{ss}), либо переходит в d-полосу (sd-переход, вклад ρ_{sd}). Следовательно,

$$\rho \approx \rho_s = \rho_{ss} + \rho_{sd}. \quad (3)$$

Вероятности переходов определяются, в частности, плотностями электронных состояний вблизи химического потенциала η (то есть, при $W = \eta$) [10]. По оценке Займана [11]

$$\rho_{sd} \approx \rho_{ss} N_d(\eta) / N_s(\eta). \quad (4)$$

Таким образом [6],

$$\rho \approx \rho_{ss} + \rho_{sd} \approx \rho_{ss} + \rho_{ss} N_d(\eta) / N_s(\eta) = \rho_{ss} [1 + N_d(\eta) / N_s(\eta)], \quad (5)$$

где ρ_{ss} – величина удельного электрического сопротивления, рассчитанная для одной s-полосы.

Рассмотрим сплавы Y-Но. В парамагнитном состоянии в электросопротивлении этих сплавов можно выделить три основные составляющие, обусловленные различными механизмами рассеяния носителей [11]: это примесное сопротивление $\rho_{\text{ПР}}$, фононное (рассеяние на колебаниях решетки) $\rho_{\text{Ф}}$, и магнитное (обусловленное рассеянием на магнитных неоднородностях) $\rho_{\text{М}}$. В соответствии с правилом Маттиссена [11] общее электросопротивление может быть представлено в виде суммы составляющих

$$\rho = \rho_{\text{ПР}} + \rho_{\text{Ф}} + \rho_{\text{М}}. \quad (6)$$

В рамках sd-модели каждое из этих составляющих должно быть рассчитано в соответствии с (5).

Примесное рассеяние в чистых РЗМ невелико (отношение электросопротивлений при комнатной температуре и при 4,2 К превышает 20). Поэтому, для чистых Y и Но при высоких температурах рассматривать его не

будем. Наиболее значимыми вкладами являются фононный и магнитный, то есть для чистых РЗМ

$$\rho = \rho_{\Phi} + \rho_M . \quad (7)$$

Процедуру разделения этих вкладов можно провести различными путями. Исторически первым был путь выделения фононного вклада из общего сопротивления с использованием классической теории Блоха [11], без учета многополосности электронного спектра. Примеры подобного разделения вкладов представлены, например, в [12 и др.]. Это приводило к ошибкам, поскольку возникали, например, в иттрии и лютеции, значительные вклады в сопротивление, которые приписывались неким специфическим видам магнитного или электрон-электронного рассеяния [13 и др.]. Реальная величина ρ_{Φ} в РЗМ, естественно, больше, чем та, которая может быть найдена по однополосной модели, и вид температурной зависимости она имеет другой.

Вторым подходом к процедуре разделения вкладов является тот, когда из общего электрического сопротивления магнитного РЗМ вычитается сопротивление, например, иттрия [14 и др.]. При этом в области высоких температур получающийся «магнитный вклад» оказывается отрицательным, что противоречит физическому смыслу понятия электрического сопротивления. Это тоже указывает на ошибочность подобного подхода.

Третий подход [6] основан на sd-модели (5) и применим лишь к проводникам, имеющим подобные энергетические спектры коллективизированных электронов. Электронные энергетические структуры РЗМ близки [15, 16]. В рассматриваемой ситуации предполагаем, что плотности электронных состояний одинаковы у всех сплавов, и являются такими же, как у чистых Y и Ho.

В основе метода лежит расчет фононного сопротивления (5)

$$\rho_{\Phi} = \rho_{ss} [1 + N_d(\eta) / N_s(\eta)] , \quad (8)$$

где ρ_{ss} – фононное сопротивление, рассчитанное для однополосной модели. В качестве ρ_{ss} удобно взять, например, формулу, полученную Блохом и справедливую для высоких температур [11]

$$\rho_{ss}(\theta) = \frac{(3 \pi^2)^{1/3} \pi^3 \hbar^3}{4 e^2 k} \frac{N^{1/3}}{n_a^{2/3} \theta_R^2 m_A V^{1/3}} \theta, \quad (9)$$

где: n_a – число электронов проводимости на атом; m_A – масса иона; N – число ионов в объёме V ; θ_R – кинетическая температура Дебая для электросопротивления; k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, Θ - температура.

На основании (8) и (9) запишем

$$\rho_{\Phi} = Z(\theta) \frac{\gamma^{1/3}}{\theta_R^2} \frac{\theta}{M^{4/3}}, \quad (10)$$

где: γ – плотность, M – молярная масса проводника, $Z(\Theta)$ – прочие параметры, включая зависящую от температуры плотность состояний d-электронов.

Формула (10) удобна для практических вычислений сопротивления одних проводников на основании знания сопротивления других проводников в случае, когда функция $Z(\Theta)$ одинакова. В частности, на основании данного соотношения можно по фононному электрическому сопротивлению иттрия $\rho_{\Phi,Y}$ рассчитать фононное сопротивление гольмия $\rho_{\Phi,Ho}$, имея в виду, что полное сопротивление иттрия ρ_Y не содержит магнитной части и обусловлено только рассеянием носителей на колебаниях решетки ($\rho_Y = \rho_{\Phi,Y}$)

$$\rho_{\Phi,Ho} = \rho_{\Phi,Y} \frac{\theta_{R,Y}^2 M_Y^{4/3} \gamma_{Ho}^{1/3}}{\theta_{R,Ho}^2 M_{Ho}^{4/3} \gamma_Y^{1/3}}. \quad (11)$$

Зная $\rho_{\Phi,Ho}$ по формуле (7) рассчитывается магнитный компонент электрического сопротивления гольмия $\rho_{M,Ho}$.

Предполагая плотности электронных состояний сплавов Y-Но одинаковыми, по формуле (11) рассчитаем фононную часть сопротивления ρ_{Φ} сплавов РЗМ. В случае сплавов эта формула позволяет учесть долю чисто фононного рассеяния ρ_{Φ} .

$$\rho_{\Phi} = \rho_{\Phi,Y} \frac{\theta_{R,Y}^2 M_Y^{4/3} \gamma^{1/3}}{\theta_R^2 M^{4/3} \gamma_Y^{1/3}}. \quad (12)$$

Параметры M , γ и Θ_R сплавов для твердых растворов могут быть найдены как средневзвешенные значения, исходя из параметров иттрия и гольмия, в частности, для сплавов:

$$M = (1-x) M_{Ho} + x M_Y, \quad (13)$$

$$\Theta_R = (1-x) \Theta_{R,Ho} + x \Theta_{R,Y}, \quad (14)$$

$$\gamma = (1-n) \gamma_{Ho} + n \gamma_Y, \quad (15)$$

$$x = \frac{n}{n + \frac{(1-n)M_Y}{M_{Ho}}}$$

где x – концентрация иттрия (атомные доли), n – концентрация иттрия (массовые доли).

Зная ρ_{Φ} по формуле (6) вычисляется сумма магнитного и примесного сопротивлений для всех сплавов. В дальнейшем требуется выделить вклады ρ_M и ρ_{PP} исследованных сплавов. Из рассмотренных выше чистых металлов магнитным сопротивлением обладает гольмий. Учитывая, что его магнитное сопротивление обусловлено наличием магнитных моментов иона, оценим величину магнитного сопротивления сплавов в соответствии концентрацией ионов гольмия в сплаве. Таким образом, $\rho_{M,(1-x)}$ можно оценить по формуле

$$\rho_{M,(1-x)} = (1-x) \rho_{M,Ho}, \quad (16)$$

где: x – атомная концентрация ионов иттрия в сплаве. Данные расчеты выполнены для различных температур. Результат представлен на рисунке 2. Как показали эти расчеты, магнитная составляющая сплавов Y-Но убывает по мере роста температуры. Причины снижения магнитной составляющей

электрического сопротивления в диапазоне высоких температур не установлены.

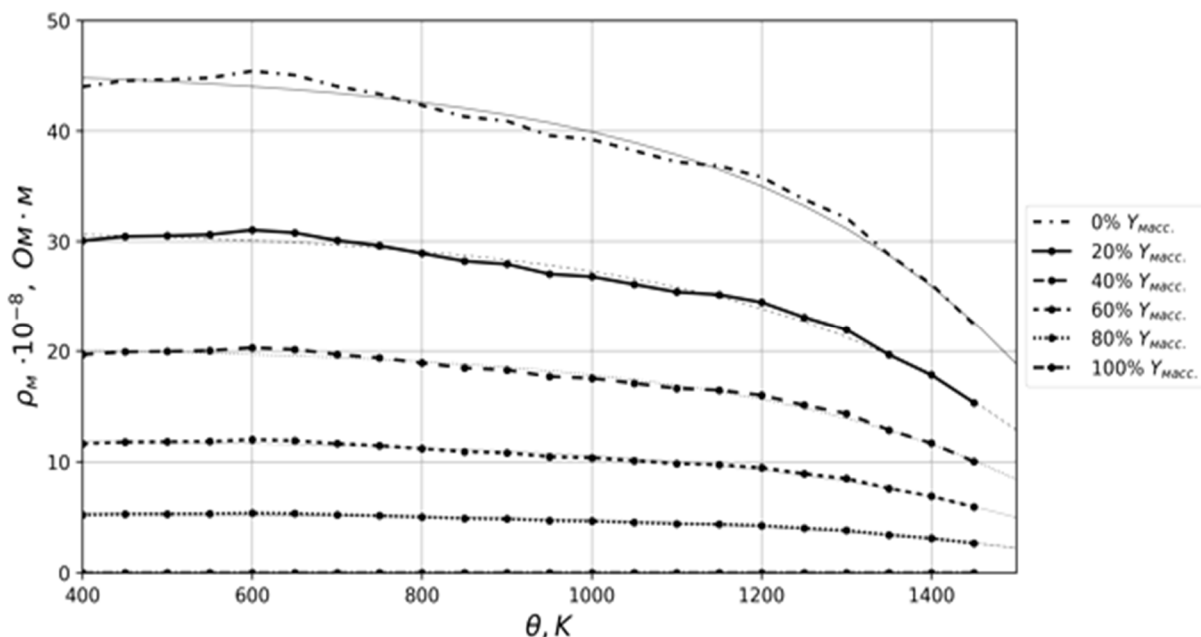


Рис. 2. Магнитные составляющие ρ_M удельного электрического сопротивления сплавов Y-Но. Сглаженные кривые – аппроксимации в соответствии с (18)

Полученные сведения о фоновой и магнитной составляющих полного электрического сопротивления сплавов позволяют рассчитать вклад в сопротивление, обусловленный примесями, то есть

$$\rho_{\text{пр}} = \rho - \rho_{\text{ф}} - \rho_M . \quad (17)$$

Проведенное разделение вкладов в электрическое сопротивление необходимо для того, чтобы проанализировать процессы, определяющие поведение теплофизических и кинетических характеристик сплавов.

Изменение фоновой составляющей электрического сопротивления при нагреве обусловлено двумя процессами. Во-первых, за счет повышения температуры возрастает число фононов, приводящее к возрастанию сопротивления пропорционально Θ . Во-вторых, при повышении температуры происходит снижение плотности состояний тяжелых d-электронов вблизи химического потенциала. Снижение $N_d(\eta)$ может происходить вследствие нескольких причин: это изменение химического потенциала при нагреве и его перемещение в область с меньшим значением плотности состояний [5-7], и термическая деформация электронного спектра. Данные процессы уменьшают электрическое сопротивление (8). В результате, характер изменения фонового сопротивления (11) при нагреве становится нелинейным и характеризуется отрицательной кривизной. Расчет, проведенный в [6], показал, что в тяжелых РЗМ снижение плотности состояний d-электронов при

нагреве достигает 35-40%. Такое же изменение плотности состояний происходит и в сплавах Y-Но.

Фононное электрическое сопротивление является основным, но не единственным компонентом электрического сопротивления сплавов Y-Но. Важную роль в электрическом сопротивлении сплавов Y-Но имеет рассеяние на магнитных неоднородностях. Наибольшая величина ρ_M в чистом гольмии. При повышении температуры происходит снижение этого вклада, благодаря чему и относительное снижение всего сопротивления становится более резким, чем, для иттрия. Аппроксимация температурной зависимости магнитного компонента электрического сопротивления позволяет получить соотношение

$$\rho_M = (1 - x) \cdot 4,575 \cdot 10^{-7} \cdot (1 - 3,496 \cdot 10^{-3} \cdot e^{3,06 \cdot 10^{-3} \cdot (\theta + 174,86)}), \quad (18)$$

где ρ_M выражено в Ом·м. Кривые, соответствующие (18), также показаны на рисунке 2.

Рассмотрим характеристики теплопередачи. Решеточная теплопроводность в сплавах мала, и поэтому проанализируем только электронный компонент. В соответствии с правилом Маттиссена, общее теплосоппротивление f_e может быть представлено как сумма теплосоппротивлений, обусловленных рассеянием электронов на фононах f_ϕ , на магнитных неоднородностях f_M и на примесях $f_{ПР}$:

$$f_e = f_\phi + f_M + f_{ПР}. \quad (19)$$

Каждая из составляющих может быть оценена по закону Видемана-Франца на основании соответствующего вклада в электрическое сопротивление. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунка, магнитный и примесный вклады в теплосоппротивление при нагревании падают и постепенно теряют значимость по сравнению с фононным. Теплосоппротивление и следовательно теплопроводность сплавов Y-Но определяются электрон-фононным рассеянием. Соответствующий вклад в теплопроводность может быть оценен по формуле, вытекающей из (10) и закона Видемана-Франца:

$$\lambda_e = \frac{1}{f_e} \approx \frac{1}{f_\phi} = \frac{\theta_R^2 M^{4/3} L_0}{\gamma^{1/3} Z(\theta)}, \quad (20)$$

где: L_0 - число Лоренца. Зависимость теплопроводности от температуры определяется только параметром $Z(\Theta)$, который содержит изменяющуюся с температурой плотность состояний d-электронов. Именно он в рассматриваемой модели описывает рост теплопроводности при нагреве.

Рассмотрим концентрационные зависимости примесного вклада. Правило Нордгейма [11] заключается в том, что концентрационная зависимость электрического сопротивления сплава ρ должна подчиняться закономерности

$$\rho \sim x(1-x), \quad (21)$$

где x – атомная концентрация компонента (в нашем случае, иттрия).

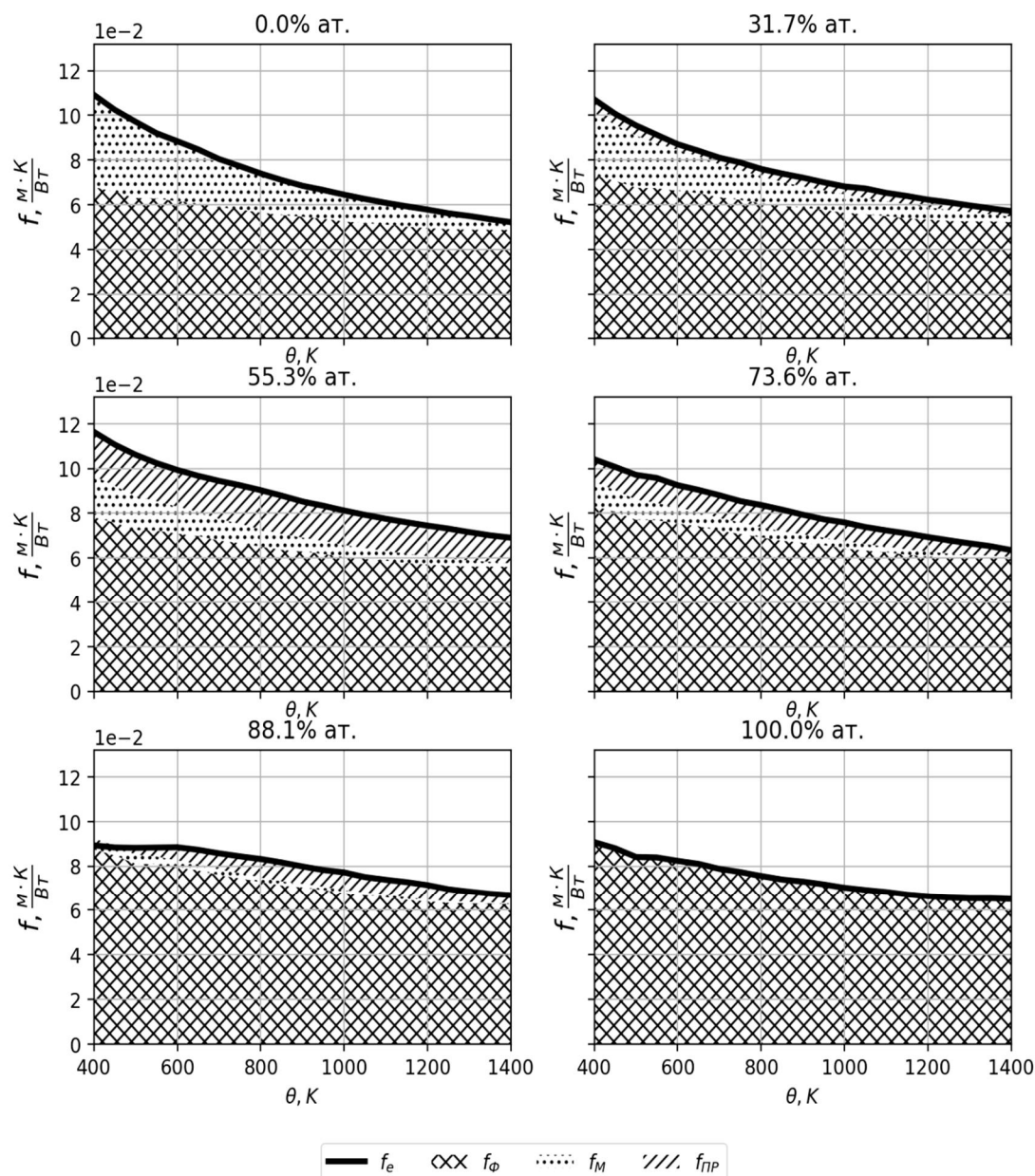


Рис. 3. Вклады в тепловое сопротивление сплавов Y-Ню

Зависимость (21) имеет максимум при $x = 0,5$. Данное правило физически обосновано, поскольку при $x = 0,5$ создается наибольший структурный беспорядок в сплаве, приводящий к дополнительному рассеянию носителей. Теория многополосной проводимости [17-19] уточнила содержание этого правила: максимум $\rho(x)$ возникает в той области концентраций, где наиболее интенсивно рассеяние, возникающее и за счет структурного беспорядка, и за счет sd-переходов (8). Иными словами, концентрационная зависимость плотности состояний тяжелых электронов также влияет на положение максимума $\rho(x)$. Вследствие этого, максимум $\rho(x)$ может сместиться по оси концентраций или даже этих максимумов может оказаться несколько. Соответствующая зависимость в рамках рассматриваемой модели имеет вид

$$\rho_{\text{ГР}} \sim x(1-x) [1 + N_d(\eta)/ N_s(\eta)] . \quad (22)$$

На рисунке 4 показана концентрационная зависимость примесной составляющей электрического сопротивления для $\Theta = 300 \text{ К}$.

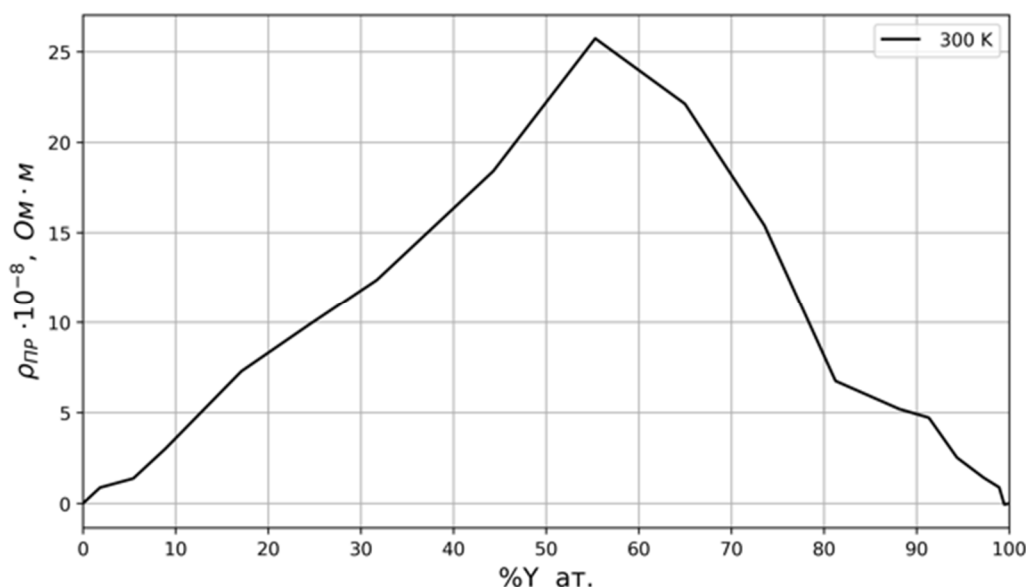


Рис. 4. Концентрационная зависимость примесной составляющей электрического сопротивления сплавов Y-Но

В целом, результаты, представленные на рисунке, согласуются с правилом Нордгейма (21). Примесное сопротивление – это по существу остаточное сопротивление сплавов. Сопоставление с имеющимися результатами для систем иттрий-гадолиний [20] и иттрий-тербий [21], полученными при температурах жидкого гелия, позволяет отметить, что количественно результаты сходятся. Эти результаты превышают те значения остаточного сопротивления, которые регистрируются для простых металлов [11]. Последнее неудивительно, поскольку в переходных металлах имеет место *sd*-рассеяние, приводящее к увеличению сопротивления (8). Из формулы (22) следует, что в том случае, когда электронная система стабильна и ее параметры не зависят от концентрации, максимум зависимости $\rho_{\text{ГР}}(x)$ должен соответствовать концентрации, равной 0,5. В нашем случае максимум наблюдается при $x = 0,55$, что близко к теоретическому значению. Данное обстоятельство является подтверждением того, что плотности состояний электронов в иттрии, гольмии и их сплавах являются подобными.

Выводы

1. Процесс теплопередачи в сплавах осуществляется в основном электронным механизмом; именно электронный механизм ответственен за рост теплопроводности.
2. Предложен метод разделения вкладов в кинетические характеристики сплавов иттрий-гольмий, основанный на модели двухполосной проводимости.

При этом фононный механизм является основным механизмом рассеяния электронов в иттрии; фононный и магнитный – основные механизмы рассеяния носителей в гольмии; фононный, магнитный и примесный – механизмы рассеяния носителей в сплавах иттрий-гольмий. Данный метод, в отличие от ранее использовавшихся, дает непротиворечивое описание характеристик переноса.

3. Температурные зависимости теплофизических и кинетических свойств сплавов находят свое объяснение в рамках модели двухполосной проводимости. Снижение плотности состояний d-электронов в сплавах при нагреве до 1400 К составляет 35-40%.

4. Эффективность магнитного рассеяния в твердых растворах иттрий-гольмий снижается по мере повышения температуры.

5. Структура электронных энергетических спектров и их количественные параметры примерно одинаковы для чистых иттрия и гольмия и их твердых растворов. Вследствие этого концентрационная зависимость удельного электрического сопротивления имеет максимум в окрестности 0,55 атомных долей иттрия, что близко к теоретическому значению.

Список литературы:

1. Черноскутов М.Ю. Высокотемпературные теплофизические свойства твердых растворов системы Y-Но. [Текст] / М.Ю. Черноскутов, А.Д. Ивлиев, В.В. Мешков. // XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) и научная школа для молодых ученых: Тезисы докладов, Москва, 15-17 октября 2018 г. – М.: Изд-во «Янус-К», 2018. – 200 с. С. 90–91.

2. Ивлиев А.Д. Высокотемпературная температуропроводность твердых растворов системы Y-Но. [Текст] / А.Д. Ивлиев, А.А. Куриченко, И.М. Векшин // Теплофизика высоких температур, 2016, Т. 54, № 2. С. 219–222.

3. White R.M. Quantum Theory of Magnetism/ R.M. White. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1983. (Имеется перевод: Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1985. 303 с.).

4. Ивлиев А.Д. Физика [Текст] / А.Д. Ивлиев - СПб.: Издательство «Лань», 2018. – 672 с.

5. Ивлиев А.Д. Электронная теплопроводность в металлических системах на основе переходных металлов [Текст] / А.Д. Ивлиев // IV Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». Санкт-Петербург, 17-18 мая 2017 г. Сборник трудов. – СПб.: Университет ИТМО, 2017. 262 с. С. 8–15.

6. Ивлиев А.Д. Кинетические свойства твердого иттрия при высоких температурах [Текст] / А.Д. Ивлиев // Физика металлов и металловедение, 1993. Т. 75, вып. 2. С. 9–14.
7. Mott N. F. A Discussion of the Transition Metals on the basis of Quantum Mechanics // Proc. Phys. Soc., 1935. V. 47. P. 571–588.
8. Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Vol. 1: Metals. / Edited by K. A. Gschneider JR and L. Eyring. - Amsterdam: North-Holland, 1978.
9. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 55 / Series Volume Editors: Jean-Claude Bunzli Vitalij Pecharsky. – Amsterdam: North-Holland, 2019.
10. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. (Имеется перевод: Ашкрофт Н. Физика твердого тела [Текст] / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. - М.: Издательство «Мир», 1979. Т. 1. 399 с.; Т. 2. 422 с.)
11. Ziman J.M. Electrons and Phonons. Oxford at the Clarendon Press. 1960. (Имеется перевод: Займан Дж. Электроны и фононы. - М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 488 с.)
12. Тейлор К. Физика редкоземельных соединений [Текст] / К. Тейлор, М. Дарби.- М.: Изд-во «Мир», 1974. – 375 с.
13. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах [Текст]: справочник / В.Е. Зиновьев. - Москва: Metallurgiya, 1989. – 384 с.
14. Burkov A.T., Vedernikov M., Grats E. Electrical Resistivity and Thermopower of REAl₂ Compounds in the Temperature Range 4,2-1000 K. // Physica, 1992. V. B 176. P. 263–274.
15. Wang Y. Chou M. Y. Pseudopotential plane-wave calculation of the structural properties of yttrium. // Physical Review, 1991. V. B 44. No 18. P. 10339–10342.
16. Blyth R.I.R., Barrett S. D., Dhesi S.S., Cosso R., Heritage N., Begley A.M., Jordan R.G. Electronic structure of holmium. // Physical Review, 1991. V. B 44. No 11. P. 5423–5431.
17. Волошинский А.Н. Двухполосная модель когерентного потенциала в применении к расчету остаточного электросопротивления сплавов. [Текст] / А. Н. Волошинский, Ю.Ю. Циовкин, Н.В. Рыжанова, Л.Ю. Вишнеков // Физика металлов и металловедение, 1989. Т. 68, вып. 4. С. 629–634.
18. Циовкин Ю.Ю. Расчет концентрационной зависимости остаточного электросопротивления бинарных сплавов в двухполосном приближении когерентного потенциала. [Текст] / Ю.Ю. Циовкин, Л.Ю. Вишнеков, А. Н. Волошинский. // Физика металлов и металловедение, 1991. № 7. С. 48–58.

19. Tsiovkin Yu.Yu., Voloshinskii A.N., Gapontsev V.V., Ustinov V.V. Residual electrical resistivity in dilute nonmagnetic alloys of transition metals. // *Physical Review*, 2005. V. B 71. P. 184206-6.

20. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов [Текст] / С.А. Никитин. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 248 с.

21. Белов К.П. Магнитная составляющая электросопротивления монокристаллических сплавов тербий-иттрий [Текст] / К.П. Белов, С.А. Никитин, В.П. Посядо, Г.Е. Чуприков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 1976. Т. 71, вып. 6 (12). С. 2204–2213.

**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕТОДА
ЛИНЕЙНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛОТЫ И
ОСНОВНОГО КОНСТРУКЦИОННОГО РАЗМЕРА УСТРОЙСТВА ДЛЯ
ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УЛУЧШЕНИИ
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В СИСТЕМЕ МЕНЕДЖМЕНТА ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ
ЛАБОРАТОРИИ**

**д.т.н., профессор Пономарев С.В., Буланова В.О.,
Буланов Е.В., д.т.н., доцент Дивин А.Г.,
Саид Султан Саид Аль-Бусаиди**

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106
kafedra@uks.tstu.ru

**OPTIMIZATION OF MODE PARAMETERS OF THE LINEAR PULSE
HEAT SOURCE, AND A PRIMARY STRUCTURAL SIZE OF THE DEVICE
FOR MEASURING THERMAL PROPERTIES OF INSULATION
MATERIALS WHILE IMPROVING ACTIVITIES IN THE MANAGEMENT
SYSTEM OF THE TESTING LABORATORY**

**grand ph.d., professor Ponomarev S.V., Bulanova V.O.,
Bulanov E.V., grand ph.d., professor Divin A.G.,
Said Sultan Said Al-Busaidi**

Tambov State Technical University
106, Sovetskaya str., 392000, Tambov

Получены формулы для вычисления относительных погрешностей измерения объемной теплоемкости и температуропроводности теплоизоляционных материалов методом линейного импульсного источника теплоты, предложены методики выбора 1) оптимальных условий проведения процесса обработки экспериментальных данных, 2) основного конструкционного размера измерительного устройства и 3) оптимальной длительности теплового импульса.

Ключевые слова: температуропроводность, объемная теплоемкость, измерение, относительные погрешности, тепловой импульс, обработка данных, конструкционный размер, оптимизация.

Formulas were obtained for calculating the relative errors of measuring the volumetric heat capacity and thermal diffusivity of thermally insulating materials using the linear pulsed heat source method, methods were proposed for choosing

1) optimal conditions for processing the experimental data, 2) the main structural dimension of the measuring device, and 3) the optimal duration of the thermal pulse.

Keywords: thermal diffusivity, volumetric heat capacity, measurement, relative errors, thermal pulse, data processing, constructional size, optimization.

Математическая модель температурного поля в исследуемом образце при измерении теплофизических свойств твердых материалов методом линейного импульсного источника теплоты

Для современного этапа интенсивной разработки технологий производства новых материалов актуальной задачей является изучение их теплофизических свойств (ТФС) [1-10, 12, 14, 15-17].

Математическая модель температурного поля $T(r, \tau)$ в радиальной системе координат для рассматриваемого метода измерения имеет вид:

$$c\rho \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial \tau} = \lambda \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial r} \right] + W(r, \tau), \quad \tau > 0, \quad 0 < r < \infty, \quad (1)$$

$$T(r, 0) = T_0 = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial T(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad (3)$$

$$T(\infty, \tau) = T_0 = 0, \quad (4)$$

где внутренний источник теплоты $W(r, \tau)$ задается в виде:

$W(r, \tau) = q_n \cdot \delta(r-0) \cdot [h(\tau-0) - h(\tau-\tau_u)]$, предусматривающем подвод теплоты к нагревателю в течении промежутка времени $0 \leq \tau \leq \tau_u$.

Выше использованы обозначения: r, τ – пространственная координата образца и время; $c\rho, \lambda$ – объемная теплоемкость и теплопроводность исследуемого материала; T_0 – первоначальная температура материала (в момент времени $\tau=0$), принимаемая за начало температурной шкалы в каждом эксперименте, то есть $T_0=0$; Q_n – суммарное количество теплоты, выделившееся в единице длины линейного нагревателя при $r=0$ в течение промежутка времени $0 \leq \tau \leq \tau_u$; $\delta(r)$ – символическая дельта-функции Дирака [2, 11], τ_u – длительность реального (не мгновенного) теплового импульса, подводимого к нагревателю; $q_n = \frac{Q_n}{\tau_u}$ – количество теплоты, выделяемое единицей длины линейного источника теплоты в единицу времени; $h(\tau-0), h(\tau-\tau_u)$ – единичные ступенчатые функции [11].

Физическая модель измерительного устройства представляет собой ячейку, в которую помещают образец, состоящий из двух пластин: нижней и верхней. Между верхней гранью нижней пластины и нижней гранью верхней пластины помещают линейный электронагреватель длиной L , а на расстоянии r от нагревателя в этой же плоскости размещают измеритель температуры.

Схемы и конструкции аналогичных измерительных устройств рассмотрены в [1, 2, 4, 14].

Аналитическое решение рассматриваемой краевой задачи (1) – (4)

Решение краевой задачи (1)-(4) при непрерывно действующем постоянном источнике теплоты $W(r, \tau) = q_n \delta(r-0) \cdot h(\tau-0)$, имеет вид [1]

$$[T(r, \tau) - T_0] = -\frac{q_n}{4\pi\lambda} \cdot Ei\left(-\frac{r^2}{4a\tau}\right), \quad (5)$$

где $q_n = \frac{Q_n}{\tau_u}$ – количество теплоты, выделяемое единицей длины линейного

источника теплоты в единицу времени; $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – коэффициент температуропроводности; $h(\tau-0)$ – единичная ступенчатая функция [11],

имеющая вид

$$h(\tau-0) = \begin{cases} 0 & \text{при } \tau < 0, \\ 1 & \text{при } \tau \geq 0; \end{cases}$$

Если задать $W(r, \tau) = q_n \delta(r-0)[h(\tau) - h(\tau - \tau_u)]$, то на основании принципа суперпозиции и известного решения (5), получаем:

$$[T(r, \tau) - T_0] = -\frac{q_n}{4\pi\lambda} \cdot \left[Ei\left(-\frac{r^2}{4a\tau}\right) - Ei\left(-\frac{r^2}{4a(\tau - \tau_u)}\right) \right]. \quad (6)$$

Таким образом, общее решение задачи (1)-(4) с учетом (5) и (6)

принимает вид:

$$[T(r, \tau) - T_0] = \begin{cases} -\frac{q_n}{4\pi\lambda} Ei(-U(\tau)) & \text{при } 0 < \tau < \tau_u, \\ -\frac{q_n}{4\pi\lambda} [Ei(-U(\tau)) - Ei(-U(\tau - \tau_u))] & \text{при } \tau \geq \tau_u, \end{cases} \quad (7)$$

где $Ei(u) = \int_{-\infty}^u \frac{e^t}{t} dt = -\int_{-u}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$ – интегральная показательная функция [1],

$U(\tau) = \frac{r^2}{4a\tau}$, $U(\tau - \tau_u) = \frac{r^2}{4a(\tau - \tau_u)}$ – безразмерные функции, зависящие от r , τ , τ_u ,

а, причем, $U(\tau - \tau_u) = \frac{r^2}{4a(\tau - \tau_u)} = \frac{r^2}{4a\tau \left(\frac{\tau - \tau_u}{\tau}\right)} = U(\tau) \frac{\tau}{\tau - \tau_u}$.

Методика обработки экспериментальных данных, предлагаемая в данной работе, в отличие от традиционной, рассмотренной в [1, 2, 12, 14], базируется: 1) на учете конечной длительности τ_n теплового импульса и 2) на использовании безразмерного параметра

$$\gamma = \frac{T(r, \tau) - T_0}{T_{max} - T_0}, \quad (8)$$

представляющего собой отношение разности температур $[T(r, \tau) - T_0]$ (в момент времени τ) к максимальному значению разности температур $[T(r, \tau_{\max}) - T_0] = [T_{\max} - T_0]$, достигаемой в момент времени $\tau = \tau_{\max}$. Каждой разности температур $\gamma \cdot [T_{\max} - T_0] = [T(r, \tau) - T_0]$, (т.е. каждому значению параметра γ), соответствует конкретное значение момента времени τ .

При математическом моделировании процесса измерения ТФС сначала с постоянным шагом $\Delta\tau$ во времени τ по формуле (7) вычисляли и регистрировали (в виде массивов) значения разностей температур $[T(r, \tau_i) - T_0]$ и моментов времени τ_i , $i = 1, 2, \dots, n$, а затем, по массиву полученных данных $[T(r, \tau_i) - T_0]$, $i = 1, 2, \dots, n$, находили максимальное значение $[T_{\max} - T_0]$ этой разности

$$[T(r, \tau_{\max}) - T_0] = \frac{q_n}{4\pi\lambda} \left\{ Ei \left[-U(\tau_{\max}) \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\max} - \tau_u} \right] - Ei[-U(\tau_{\max})] \right\}. \quad (9)$$

Далее, методом интерполяции, находили значение момента времени τ , соответствующее величине разности температур $[T(r, \tau) - T_0] = \gamma \cdot [T_{\max} - T_0]$.

Поделив зависимость (7) при $\tau > \tau_u$ на (9), получаем, что

$$\gamma = \frac{T(r, \tau) - T_0}{T_{\max} - T_0} = \frac{Ei \left[-U(\tau) \frac{\tau}{\tau - \tau_u} \right] - Ei[-U(\tau)]}{Ei \left[-U(\tau_{\max}) \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\max} - \tau_u} \right] - Ei[-U(\tau_{\max})]}, \quad (10)$$

Если из эксперимента известны длительность τ_u теплового импульса, значения разности температур $[T(r, \tau_i) - T_0]$, и соответствующие им значения моментов времени τ_i , $i = 1, 2, \dots, n$, то путем решения уравнения (10) находим значение безразмерной величины

$$U(\tau') = \frac{r^2}{4a\tau'}, \quad (11)$$

соответствующее заданной величине параметра γ , причем, значение момента времени $\tau' = \tau'(\gamma)$ является функцией величины параметра γ .

Расчетное соотношение для вычисления коэффициента температуропроводности, следующее из формулы (11), имеет вид:

$$a = \frac{r^2}{4\tau'U(\tau')}. \quad (12)$$

Формула для вычисления объемной теплоемкости была получена после преобразования соотношения (6)

$$c\rho = \frac{q_n \cdot \tau}{\pi r^2 [T(r, \tau) - T_0]} \cdot U(\tau) \cdot \left\{ Ei \left[-U(\tau) \frac{\tau}{\tau - \tau_u} \right] - Ei[-U(\tau)] \right\}. \quad (13)$$

Математические модели среднеквадратичных оценок относительных погрешностей $(\delta a)_{ск}$ и $(\delta c\rho)_{ск}$ измерения ТФС

В результате преобразований, выполненных на основе теории погрешностей [2, 13] и накопленного опыта решения аналогичных задач [3, 6, 10, 12, 14-17], нами были получены зависимости для вычисления среднеквадратичных оценок относительных погрешностей $(\delta a)_{ск}$ и $(\delta c\rho)_{ск}$ измерения искомым ТФС, имеющие вид:

$$(\delta a)_{ск} = \sqrt{4(\delta r)^2 + \left[\frac{\Delta T}{\tau \left\{ \frac{\partial [T(r, \tau) - T_0]}{\partial \tau} \right\}} \right]^2 + \left[\frac{1}{U(\tau(\gamma))} \cdot \frac{dU(\tau(\gamma))}{d\gamma} \cdot \sqrt{\gamma^2 + 1} \cdot \delta(T_{max} - T_0) \right]^2}, \quad (14)$$

$$(\delta c\rho)_{ск} = \sqrt{(\delta q_n)^2 + \left\{ \frac{\Delta T}{\tau \left(\frac{\partial [T(r, \tau) - T_0]}{\partial \tau} \right)} \right\}^2 + \left\{ \frac{1}{F(U(\tau(\gamma)))} \cdot \frac{\partial F(U(\tau(\gamma)))}{\partial \gamma} \cdot \delta(T_{max} - T_0) \cdot \sqrt{1 + \gamma^2} \right\}^2 + 4(\delta r)^2 + \left\{ \frac{\Delta T}{[T(r, \tau) - T_0]} \right\}^2}. \quad (15)$$

К вопросу о выборе оптимального значения длительности τ_n теплового импульса, подводимого к линейному нагревателю

При осуществлении измерений желательно обеспечить выполнение требования о подведении к линейному нагревателю такой величины мощности P , при которой достигаемая в момент времени $\tau = \tau_{max}$ в ходе каждого эксперимента максимальная разность температур $[T(r, \tau_{max}) - T_0] = [T_{max} - T_0]$ на расстоянии r от нагревателя остается примерно одинаковой и находится в определенных пределах.

Это необходимо по следующим причинам:

– если максимальная разность $[T_{max} - T_0]$ мала, то относительные погрешности измерения значений разностей температур $[T(r, \tau) - T_0]$ будут слишком большими, что может привести к росту относительных погрешностей $(\delta a)_{ск}$, $(\delta c\rho)_{ск}$ измерения искомым ТФС;

– если же максимальная разность $[T_{max} - T_0]$ окажется слишком большой, то не будет выполнено предположение о том, что процессы переноса теплоты в образце описываются линейной математической моделью (1)-(4) с правой частью уравнения (1) в виде (1А), что опять же приведет к возрастанию

результатирующих погрешностей $(\delta a)_{ск}$, $(\delta c\rho)_{ск}$ измерения искомым ТФС из-за нелинейностей, не учитываемых линейной краевой задачей (1)-(4),(1А).

Для выполнения требования (что $[T_{max} - T_0] \approx const$ при каждом значении длительности τ_u теплового импульса) линейный нагреватель должен обеспечивать создание удельной мощности $q_l = \frac{P}{L}$, при которой внутри образца в единице длины нагревателя в каждом эксперименте выделяется постоянное суммарное количество теплоты

$$Q_l = q_l \cdot \tau_u = const, \quad (16)$$

где q_l – удельная мощность, подводимая нагревателем мощностью P и длиной L к образцу в течение промежутка времени $0 \leq \tau \leq \tau_u$.

Проведенные численные расчеты показали, что при исследовании образцов теплоизоляционных материалов с расстоянием от нагревателя до измерителя температуры $3 \leq r \leq 6$ мм для получения разности температур $[T_{max} - T_0] = 3...7$ °C, суммарное количество теплоты Q_l , выделяющееся в единице длины L электронагревателя, следует поддерживать в пределах $Q_l = \frac{P}{L} \tau_u = 1000...2000 \left[\frac{Дж}{м} \right]$. Поэтому приведенные ниже на рисунках 1 и 2

данные и результаты определения оптимального значения τ_u^{opt} , обеспечивающего получение минимальных погрешностей $(\delta a)_{ск}$ и $(\delta c\rho)_{ск}$ измерения a и $c\rho$, были получены при $Q_l = 1500 \left[\frac{Дж}{м} \right]$.

Рассмотрим подробнее вычисление составляющей погрешности δq_l , входящей в формулу (15). Из изложенного выше следует

$$q_l = \frac{Q_l}{\tau_u} \text{ и } q_l = \frac{P}{L}. \quad (17)$$

т. е. $\frac{P}{L} = \frac{Q_l}{\tau_u}$. При этом электрическую мощность P , подведенную к плоскому

нагревателю, следует выбрать из соотношения $P = \frac{Q_l \cdot L}{\tau_u}$, причем, при

$Q_l = 1500 \left[\frac{Дж}{м} \right]$, $L = 0,06$ м получается, что

$$P(\tau_u) = \frac{90}{\tau_u}. \quad (18)$$

После логарифмирования (17), определения дифференциалов от левой и правой частей получившегося соотношения и выполнения других рекомендаций теории погрешностей [2, 3, 6, 13, 14], получаем формулу

$$\delta q_u = \sqrt{(\delta P)^2 + (\delta L)^2} = \sqrt{\left[\frac{\Delta P}{P(\tau_u)}\right]^2 + \left[\frac{\Delta L}{L}\right]^2}, \quad (19)$$

в которой величину $P(\tau_u)$ вычисляли по формуле (18).

Подставив (19) в (15), получаем

$$(\delta c\rho)_{ck} = \sqrt{\left[\frac{\Delta P}{P(\tau_u)}\right]^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left\{\frac{1}{F(U(\tau(\gamma)))} \cdot \frac{\partial F(U(\tau(\gamma)))}{\partial \gamma} \cdot \delta(T_{max} - T_0) \cdot \sqrt{1 + \gamma^2}\right\}^2 + 4(\delta r)^2 + \left\{\frac{\Delta T}{\tau \left(\frac{\partial [T(r, \tau) - T_0]}{\partial \tau}\right)}\right\}^2 + \left\{\frac{\Delta T}{[T(r, \tau) - T_0]}\right\}^2}. \quad (20)$$

Результаты численного моделирования среднеквадратичных оценок относительных погрешностей измерения коэффициента температуропроводности a и объемной теплоемкости $c\rho$

С использованием полученных формул (14) и (20) были рассчитаны зависимости от безразмерного параметра γ среднеквадратичных относительных погрешностей $(\delta a)_{ck}, (\delta c\rho)_{ck}$, при различных значениях длительности теплового импульса. При этом в расчетах были использованы следующие исходные данные: $a = 1,06 \cdot 10^{-7} \frac{M^2}{c}$, $c\rho = 1,83 \cdot 10^6 \frac{Дж}{M^3 \cdot K}$, $\Delta P = 0,1 Вm$; $r = (2...8) мм$, $\Delta r = 0,1 мм$; $\Delta T = 0,05 K$, $\frac{\Delta L}{L} = \delta L = 0,5\%$.

Выполненные расчеты показали, что минимальные значения относительных погрешностей $(\delta a)_{ck}, (\delta c\rho)_{ck}$ зависят не только от параметра γ , но и от величины расстояния r между линейным импульсным нагревателем и измерителем температуры. В связи с этим было принято решение построить линии равных уровней погрешностей на плоскости с координатами (γ, r) для длительности теплового импульса $\tau_u = 21 с$. Результаты этой работы представлены на рисунке 1.

Представленные на рисунке 1 результаты вычислений показывают, что (при использованных в расчетах исходных данных) минимальные значения среднеквадратичных относительных погрешностей $(\delta a)_{ck}$ измерения коэффициента температуропроводности a достигаются при значениях безразмерного параметра γ^a в диапазоне $0,41 < \gamma^a \leq 0,55$ и при значениях основного конструкционного размера измерительного устройства в пределах $5,4 мм < r \leq 6,0 мм$, причем $\gamma_{opt}^a \approx 0,48$, $r_{opt}^a \approx 5,7 мм$.

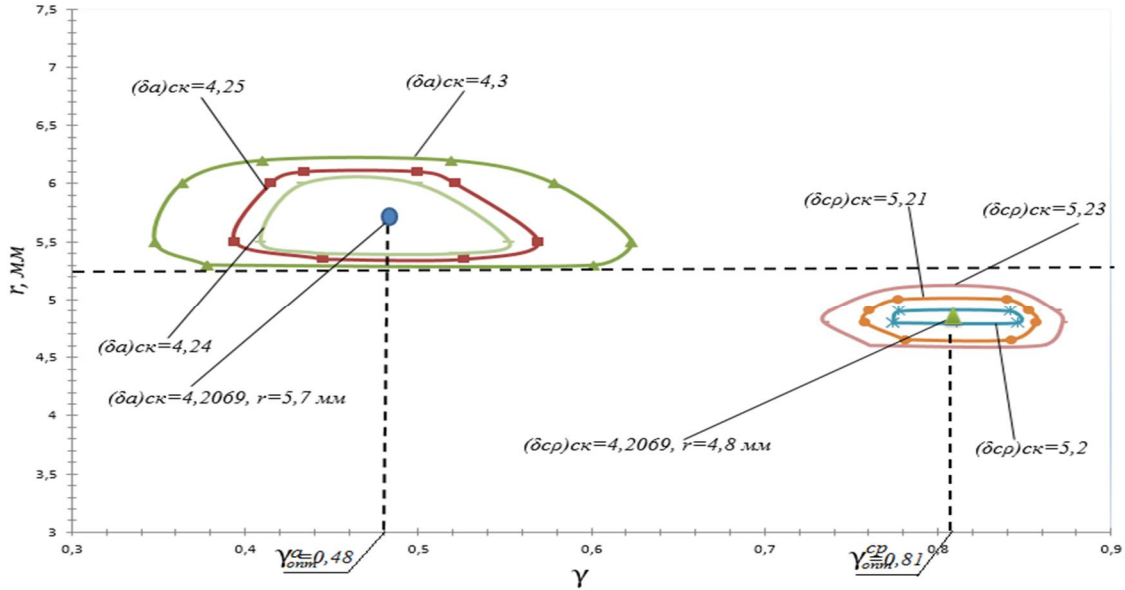


Рис. 1. Линии равных уровней среднеквадратичных относительных погрешностей $(\delta a)_{ск} = f(\gamma, r)$ и $(\delta c\rho)_{ск} = f_{c\rho}(\gamma, r)$, построенные при оптимальной длительности $\tau_u = 21$ с теплового импульса

В тоже время, минимальные значения среднеквадратичных относительных погрешностей $(\delta c\rho)_{ск}$ измерения объемной теплоемкости $c\rho$ имеют место при $0,78 < \gamma^{c\rho} \leq 0,84$ и $4,5 \leq r \leq 5,1$ мм, причем, $\gamma_{опт}^{c\rho} \approx 0,81$, $r_{опт}^{c\rho} \approx 4,8$ мм.

Таким образом, для достижения минимальных значений погрешности $(\delta a)_{ск}$ и $(\delta c\rho)_{ск}$ при измерении коэффициента температуропроводности a и объемной теплоемкости $c\rho$ исследуемого материала, следует использовать измерительный преобразователь с расстоянием между измерителем температуры и нагревателем в диапазоне $5,1 \text{ мм} \leq r \leq 5,4 \text{ мм}$, причем, можно принять $r_{опт} = \frac{r_{опт}^a + r_{опт}^{c\rho}}{2} = 5,25 \text{ мм}$.

Для определения оптимального значения длительности τ_u теплового импульса, обеспечивающего достижение минимальных значений относительных погрешностей $(\delta a)_{ск}$, $(\delta c\rho)_{ск}$ и среднеарифметических значений погрешностей $\delta_{ср} = \frac{[(\delta a)_{ск} + (\delta c\rho)_{ск}]}{2}$ измерения теплофизических свойств a и $c\rho$, были выполнены расчеты по формулам (14) и (20) при оптимальных значениях $\gamma_{опт}^a = 0,48$; $\gamma_{опт}^{c\rho} = 0,81$; $r_{опт} = 5,25$ мм, результаты которых представлены на рисунке 2.

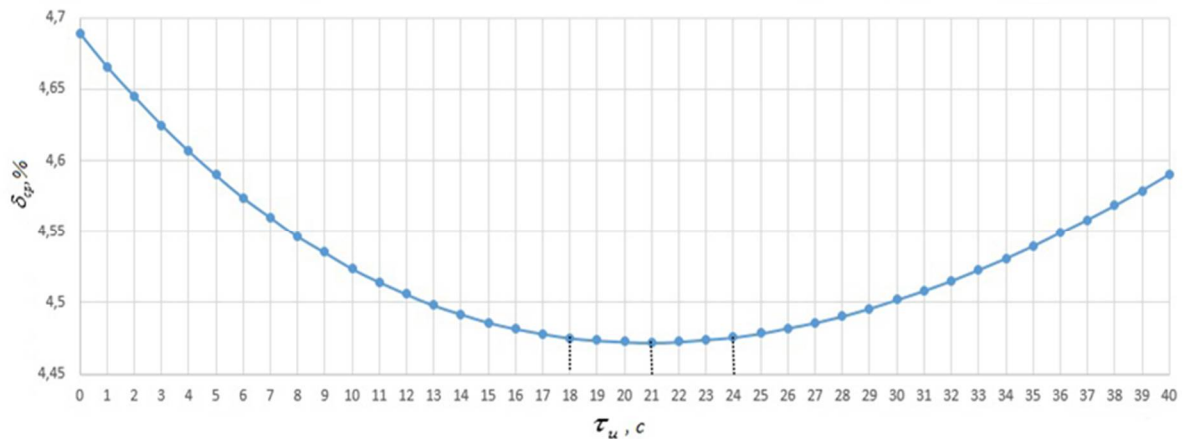


Рис. 2. Зависимости среднеарифметических значений $\delta_{cp} = \frac{[\delta a + \delta c\rho]}{2}$ относительных погрешностей δa , $\delta c\rho$ измерения коэффициента температуропроводности a и объемной теплоемкости $c\rho$ от длительности τ_u теплового импульса при обработке данных методом линейного импульсного источника теплоты

Из рисунка 2 видно, что при изменении длительности τ_u теплового импульса среднеарифметическое значение погрешностей принимает минимальные значения при $\tau_u^{opt} \approx 21$ с, находящемся в диапазоне $18 \text{ с} < \tau_u < 24 \text{ с}$.

Заключение

Использование предложенного в работе подхода к выбору двух оптимальных значений безразмерного параметра γ и рационального конструкционного размера r , определяющего взаимное расположение измерителя температуры и нагревателя в образце исследуемого материала, обеспечивает заметное повышение точности измерений искомых значений коэффициента температуропроводности a и объемной теплоемкости $c\rho$. Использование оптимального значения длительности τ_u теплового импульса, подводимого к линейному нагревателю, позволяет дополнительно снизить погрешности измерения искомых ТФС.

Список литературы:

1. Шашков А.Г. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А.Г. Шашков, Г.М. Волохов, Т.М. Абраменко // М. : Энергия, 1973. – 336 с.
2. Пономарев С.В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений: монография / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин и др.: под ред. С.В. Пономарева. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 408 с.
3. Гуров А.В. Измерение теплофизических свойств теплоизоляционных материалов методом плоского «мгновенного» источника теплоты:

монография. / А.В. Гуров, С.В. Пономарев // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – 100 с.

4. Платунов Е.С. Теплофизические измерения: Учеб. пособие / Е.С. Платунов, И.В. Баранов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин: Под ред. Е.С. Платунова. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 738 с.

5. Belyaev V.P. The Design of a Measuring Instrument for Determining the Diffusivity Coefficient of Solvents in Thin Article Made of Capillary-Porous Materials / V.P. Belyaev, M.P. Belyaev, S.V. Mishchenko, P.S. Belyaev // Measurement Techniques. – January 2014.-Vol. 56, Issue 10. – PP. 1190–1196.

6. Gurov A.V. e.a. The choice of the optimum conditions for measuring the thermal properties of materials by the plane «instantaneous» heat source method // Measurement Techiques. – 2012. – V.55, N.10. – PP.1187–1192.

7. Гуров А.В. Экспериментальная установка для измерения теплофизических свойств теплоизоляционных материалов методом плоского «мгновенного» источника теплоты / А. В. Гуров // Метрология. – 2013. – №4. – С. 16–24.

8. Пономарев С.В. Рекомендации по разработке методики введения поправок на систематические погрешности измерения теплофизических свойств веществ / С.В. Пономарев, А.Г. Дивин, П.В. Балабанов, А.В. Гуров, Д.А. Дивина, А.Е. Постникова // Метрология. – 2013. – № 10. – С. 38–47.

9. Гуров А.В. Анализ источников погрешностей измерения теплофизических свойств твердых теплоизоляционных материалов методом плоского «мгновенного» источника теплоты / А.В. Гуров, С.В. Пономарев // Вопросы современной науки и практики: Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2013. – № 1 (45). – С. 273–282.

10. Пономарев С.В. Математическое моделирование погрешностей измерения теплофизических свойств теплоизоляционных материалов методом плоского «мгновенного» источника теплоты / С.В. Пономарев, М.В. Егоров, Д.А. Любимова // Метрология. – 2014. – № 9. – С. 23–35.

11. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. // М.: Наука, 1973. – 832 с.

12. Пономарев С.В. Применение математических основ метрологии при оптимизации режимных параметров методов и основных конструкционных размеров устройств для измерения теплофизических свойств веществ: монография / С.В. Пономарев, А.Г. Дивин, Д.А. Любимова; под науч. ред. С.В. Пономарева. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 160 с. (10 п.л.) ISBN 978-5-8265-1492.

13. Зайдель А.Н. Погрешности измерений физических величин / А.Н. Зайдель: отв. ред. Ж.И. Алферов: АН СССР. Физико-математический ин-т им. А.Ф. Иоффе. – Л.: Наука, 1985. – 112 с.

14. Пономарев С.В. О выборе оптимальных условий измерения теплофизических свойств веществ методом линейного «мгновенного» источника тепла / С.В. Пономарев, И.Н. Исаева, С.Н. Мочалин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Том 76, №5. – С. 32–36.

15. Пономарев С.В. Способ измерения теплофизических свойств твердых материалов методом плоского мгновенного источника тепла / С.В. Пономарев, А.В. Гуров, А.Г. Дивин, Г.В. Шишкина // Патент РФ №2534429, МКИ G01 N25/18 (опубликовано 27.11.2014).

16. Пономарев С.В. Способ и устройство комплексного определения теплофизических характеристик материалов и устройство для его осуществления / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, Е.И. Глинкин и др. // Патент РФ N 2027172, МКИ G01 N25/18, Б.И. N2 от 20.01.95г.

17. Пономарев С.В. Способ комплексного определения теплофизических свойств материалов / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, Е.И. Глинкин, С.В. Моргальникова // Патент РФ N 2018117, МКИ G01 N25/18, Б.И. N15 от 15.08.94г.

НУКЛЕАЦИЯ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

д.ф.-м.н. Анисимов М.П.¹, д.т.н. Шишкин Н.Е.²

¹ Конструкторско-технологический институт научного
приборостроения СО РАН
630058, Новосибирск, ул. Русская д. 41

² ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
630090, Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, д. 3

¹ anisimovmp@mail.ru, ² shishkin@itp.nsc.ru

NUCLEATION FOR A MATERIAL DESIGN: EXPERIMENT AND THEORY

grand ph.d. Anisimov M.P.¹, grand ph.d. Shishkin N.E.²

¹ Technological Design Institute of Scientific Instrument Engineering SB RAS
41, Russkaya Str., 630058, Novosibirsk, Russia

² Institute of Thermal Physics named after S.S. Kutateladze Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences

1, Lavrentiev avenue, 630090, Novosibirsk, Russia

Посвящается памяти академика Говарда Рисса

Дан краткий обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований по кинетике зародышеобразования в метастабильных системах. Приведены примеры полей метастабильных состояний жидкой, паровой и кристаллических фаз для упрощенных систем. Новая идея, предполагает полуэмпирические построения поверхностей скорости зародышеобразования над диаграммами фазовых равновесий. Ожидается, что данный подход приведет к созданию банков данных, содержащих топологии и базовые принципы построения поверхностей скорости зародышеобразования для синтеза новых материалов.

Ключевые слова: нуклеация, теория, эксперимент, энергия, кластер зародышеобразование.

To memory of academician Howard Reiss is devoted.

Well known that a new material can be generated in the result of the relaxation (nucleation) of the initially metastable raw systems. A short description of the now day state of theoretical and experimental research on the nucleation kinetics in the metastable systems is provided. Some examples of the metastable fields of states for liquid, vapor and/or crystal phases for the simplified topologically identical systems are presented. A new idea is assuming the semiempirical design of the nucleation

rate surfaces over diagrams of phase equilibria. It is supposed that the new idea will initiate the data base of the nucleation rate surfaces as well as the basic ideas of these surfaces design for the multiple applications in material science.

Keywords: nucleation, theory, experiment, energy, nucleation cluster.

ВВЕДЕНИЕ

Практически все технологии предполагают различные преобразования исходных материалов в конечный продукт. Как правило, эти преобразования сопровождаются фазовыми переходами первого рода. Знание кинетики фазовых переходов и/или набор возможных химических преобразований в исходном сырье позволяет оптимизировать технологические процессы, позволяющих получить целевые продукты. Однако, современные представления о кинетике фазовых переходов (нуклеации) и/или химических преобразований нуждаются в значительном развитии. Здесь упомянуты химические процессы, поскольку химические преобразования и нуклеация (зарождение стабильной фазы в исходной, метастабильной) принадлежат к одному классу барьерных процессов. Общеизвестно, что кинетика химических реакций существенно может изменяться при изменении энергетического барьера реакции. Влияние катализатора на нуклеацию достаточно очевидно. Нет сомнения, что в достаточно близкой перспективе влияние катализатора на скорость нуклеации будет углубленно рассмотрена теоретически и экспериментально. Предсказания современных теорий, например, по скорости нуклеации существенно отличаются от экспериментальных данных [1, 2 и др.]. Случаи совпадения теоретических расчетов скоростей зародышеобразования являются скорее случайностью, а не закономерностью [3]. Это свидетельствует о наличии внутренних противоречий в наборах аксиоматических утверждений, используемых для постановки и интерпретации экспериментов по генерации новой фазы или химических соединений. Проблема значима настолько, что, например, до настоящего времени не удается создать тестовую систему для поверки устройств, предназначенных для калибровки шкалы и измерения скоростей зародышеобразования [4]. Совпадения эмпирических данных различного происхождения и теоретических предсказаний с экспериментом свидетельствуют, скорее, об имеющихся степенях свободы в расчетных схемах теории и/или о присутствии недостаточно определенных параметров эксперимента [5].

I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ НУКЛЕАЦИИ

С точки зрения термодинамики нуклеация (зародышеобразование) сопровождается фазовыми переходами первого рода. Для них типичны метастабильные состояния.

Фазовые превращения первого рода протекают в исходной метастабильной фазе в результате флуктуационного возникновения зародышей новой фазы (кластеров) и их дальнейшего роста [6]. Предположение о существовании кластеров, введенное в теорию нуклеации, было доказано многими экспериментальными исследованиями [7]. Возникновение макроскопического зародыша требует затрат энергии системы на построение поверхности раздела старой и новой фазы, поэтому указанные превращения всегда сопровождаются гистерезисными явлениями, т.е. переохлаждением расплава, перегревом твердой фазы или жидкости в процессе вскипания (плавления), пересыщением растворов и т. д.

Первое теоретическое описание кинетики образования новой фазы было сделано в 1878 г. Дж. Гиббсом [5]. Гиббс ввел строгие термодинамические понятия о критических зародышах новой фазы и заложил основу для формализованного описания скорости нуклеации. Через 50 лет после Гиббса были опубликованы работы Фольмера и Вебера [6, 7], развивающие кинетический базис теории нуклеации. Рассмотрев работу возникновения зародышей новой фазы как энергию активации, Фольмер [7] показал возможность их количественного описания. Он ввел понятия о трехмерных и двумерных зародышах новой фазы, связав их флуктуационное возникновение с проблемой скорости зародышеобразования и линейной скоростью кристаллизации. Однако на этом этапе предлагаемая теория еще не была свободна от недостатков. Так, оставались неопределенными предэкспоненциальные множители, что придавало теории полуколичественный характер. Усилия исследователей были направлены на достижение большей строгости в описании кинетики процесса. Для генерации капелек это удалось осуществить Л. Фаркашу [8] на основе решения системы уравнений, предложенных Сциллардом. Развитие теории стационарной кинетики возникновения капель из пересыщенного пара приведено, например, в работах Каишева и Странского [9].

Беккер и Деринг [10] доопределили константы теории Фаркаша. Им удалось обобщить многообразие единичных молекулярных актов, протекающих при построении новой фазы. В статистической теории Беккера и Деринга рассматривается упрощенная стационарная картина, согласно которой среднее число кластеров, состоящих из 2, 3, 4, ..., N молекул, во времени не меняется, хотя и зависит от внешних условий. Растущие кластеры (т. е. ассоциаты молекул или атомов, с размером больше критического) выводятся из системы, давление поддерживается постоянным за счет ввода мономеров извне. Очевидно, что в этом случае для кластеров каждого размера устанавливается баланс скоростей испарения и конденсации. Эти авторы смогли оценить поток, J , равный скорости (удельной частоте) возникновения кластеров, содержащих n молекул, из ассоциатов, имеющих $(n - 1)$

молекулу [10]. Более совершенный вид теории нуклеации получен Зельдовичем [11] и Френкелем [12, 13]. Уже в этих работах обсуждается специфика образования кристаллических зародышей из жидкой и газообразной фаз, а также проблема гетерогенной нуклеации [11–21]. Теория, сформулированная этими авторами, стала называться *классической теорией нуклеации*.

До начала 60-х гг. XX века считалось, что теория, созданная трудами Фольмера - Вебера, Фаркаша, Беккера - Деринга, Зельдовича - Френкеля, правильно описывает гомогенную конденсацию пересыщенного пара. Ее предсказания хорошо согласовывались с экспериментальными результатами по определению критических пересыщений, полученных при использовании, например, камеры Вильсона или при изоэнтропийном расширении газа в сопле, а так же при введении струи пара в холодный газ. Однако в 80-е гг. XX века, когда появилась возможность определять зависимость скорости нуклеации от пересыщения, принципиальные основы классической теории были критически пересмотрены, и ее согласие с экспериментом подвергнуто сомнению. В настоящее время существует несколько десятков выражений для скорости возникновения зародышей новой фазы [1]. Было найдено, что результаты по измерению скоростей зародышеобразования в различающихся по схеме измерения устройствах не совпадают между собой [1]. К выводу о том, что изменении свободной энергии Гиббса, ΔG^* , равно одной трети свободной поверхностной энергии кластера в капельном приближении, пришел еще Гиббс [5].

В последнее время стала популярной разновидность классической теории – самосогласованная теория нуклеации (ССТН), впервые представленная Гиршиком с соавторами в работах [16–18].

Скорость нуклеации в теории ССТН (J_{scc})

$$J_{scc} = \frac{\exp(s\sigma/kT)}{S} J,$$

где J – скорость, рассчитываемая по классической теории нуклеации, а S – пересыщение. Размер критического зародыша n^* в теории ССТН определяется как действительный корень кубического уравнения

$$\tau x^3 + \frac{1}{3}\alpha_1 \Theta x^2 + \frac{2}{3}\Theta x - \ln S = 0, \quad x = n^{*-1/3}, \quad \text{здесь } \Theta = \frac{\sigma s_1}{kT}.$$

Теория Дилмана–Мейера согласуется с классической теорией нуклеации при $\tau = 0$, $q_0 = p/kT$ и $k_n = 1$. Противоречивость теории Дилмана–Мейера показывает Лааксонен [22] введением поправки на неидеальность пара. Однако его расчет по исправленной теории дал меньшее согласие с экспериментальными данными. В классической теории нуклеации есть неоспоримое достоинство: она позволяет оценивать микроскопические свойства нуклеирующих систем через макроскопические. Но для малых

кластеров такие понятия, как поверхность, а значит, ее натяжение или кривизна, становятся неопределенными.

2. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ

Экспериментальные исследования нуклеации начали проводиться около ста лет назад с изобретением в 1897 г. камеры Вильсона [23]. Ранее [24–26] было показано, что представление о том, что путь определения скорости зародышеобразования через решение одномерного уравнения Фоккера–Планка для плотности вероятности распределения зародышей по размерам обоснован в случае достаточно быстрой релаксации остальных степеней свободы, а их учет и соответственно переход к многомерному уравнению Фоккера–Планка необходим, если это условие нарушается.

Сравнения различных теорий с экспериментальными результатами были выполнены авторами работ [27, 28], Лушниковым и Сутугиным [21], позднее Окстоби [29] и другими. Однако успехи в развитии теории не привели к созданию универсального описания нуклеации, имеющего предсказательную силу.

Несоответствие между теоретическими и экспериментальными результатами может составлять несколько порядков (см. рисунок 1). Рисунок 1 однозначно иллюстрирует различные температурные тренды экспериментальных результатов по отношению к теоретическим значениям скоростей зародышеобразования. Несоответствия делают очевидной необходимость поиска новых идей для развития представлений об аэрозолеобразовании в пересыщенном паре и о совершенствовании методов измерения.

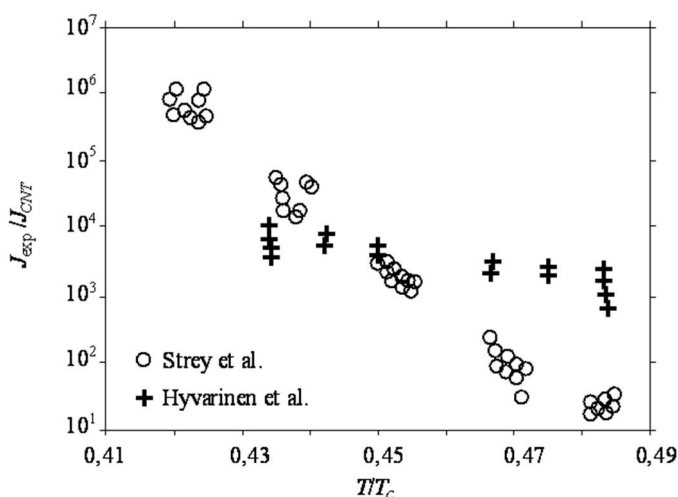


Рис. 1. Сравнительное представление экспериментальных данных Strey *et al.* [30] (expansion chamber) и Hyvarinen *et al.* [31] (laminar flow chamber), нормированных на теоретические скорости нуклеации J_{CNT} для *n*-гексанола от безразмерной температуры нуклеации T/T_c , где T_c – критическая температура образца

Для исследования кинетики изотермической нуклеации в парогазовых системах при различных давлениях газа-носителя измерялась зависимость концентрации образующегося аэрозоля от температуры насыщения газа-носителя исследуемым веществом при различных температурах холодного термостата и давлениях газа-носителя.

Например, исследования влияния параметров критической линии и линии плавления на нуклеацию в системе глицерин–диоксид углерода [32] проводились при различных температурах (в интервале от 283,25 К до 331,45 К), включая точку плавления глицерина и критическую точку диоксида углерода, во всем диапазоне исследуемых давлений диоксида углерода.

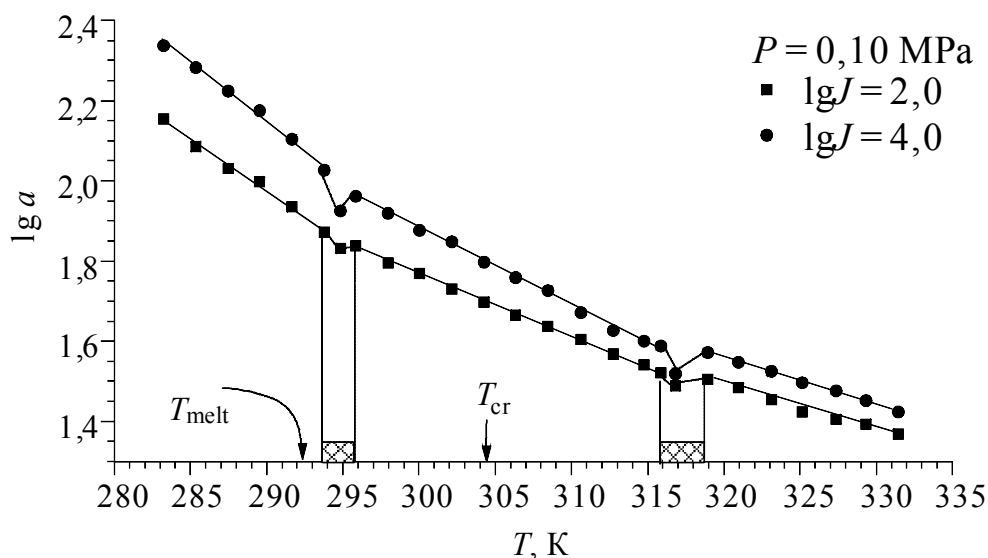


Рис. 2. Зависимость активности паров глицерина от температуры нуклеации при фиксированных скоростях нуклеации в атмосфере диоксида углерода при различных давлениях в системе [32]

Экспериментальные зависимости скорости нуклеации J от активности, a , паров глицерина представлены в работе [32] в двойных логарифмических координатах при давлениях газа-носителя $P = 0,10 \dots 0,30$ МПа.

Температурный интервал плавления с увеличением общего давления в системе сдвигается в область более высоких температур (при давлении в системе $P = 0,10$ МПа – 293,75...295,85 К; при давлении $P = 0,20$ МПа – 293,75...297,95 К; при $P = 0,30$ МПа – 297,95...300,05 К), удаляясь от температуры плавления чистого глицерина. Температурный интервал фазового перехода, связанного с критической линией бинарной системы, с увеличением давления в системе сдвигается к критической температуре CO_2 , т.е. в область более низких температур (при $P = 0,10$ МПа – 315,85... 318,95 К; при $P = 0,20$ МПа – 314,75...316,85 К и при $P = 0,30$ МПа – 310,65...314,75 К). В окрестности линии плавления подобное поведение активности паров исследуемого вещества было установлено ранее

и для других систем [33–35]. Анализ изменения температур переходов с позиции теории бинарных растворов позволяет связать найденные фазовые переходы с линией плавления и критической линией бинарной системы глицерин–диоксид углерода. При изучении влияния критической линии бинарных систем на нуклеацию в системе 1,2-пропандиол–диоксид углерода найдены такие же разрывы производных [36].

Аналогичная немонотонность логарифма активности от температуры нуклеации наблюдается как в случае нуклеации паров 1,2-пропандиола, так и при нуклеации 1,3-пропандиола.

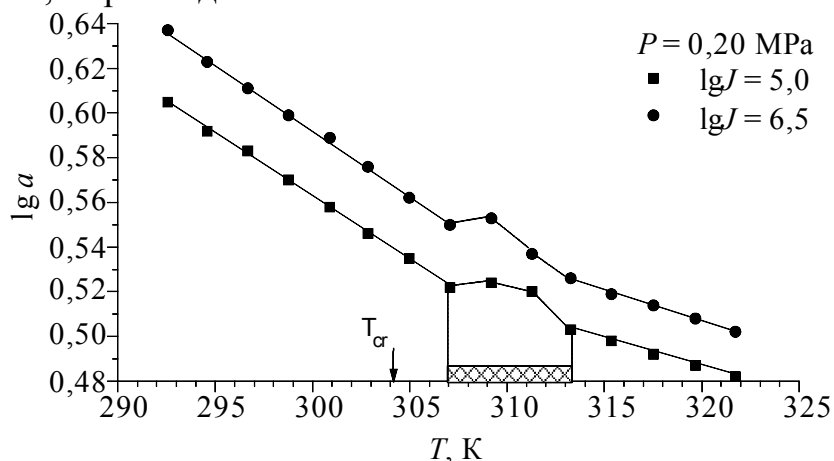


Рис. 3. Зависимость активности паров 1,2-пропандиола от температуры нуклеации при фиксированных скоростях нуклеации в атмосфере диоксида углерода

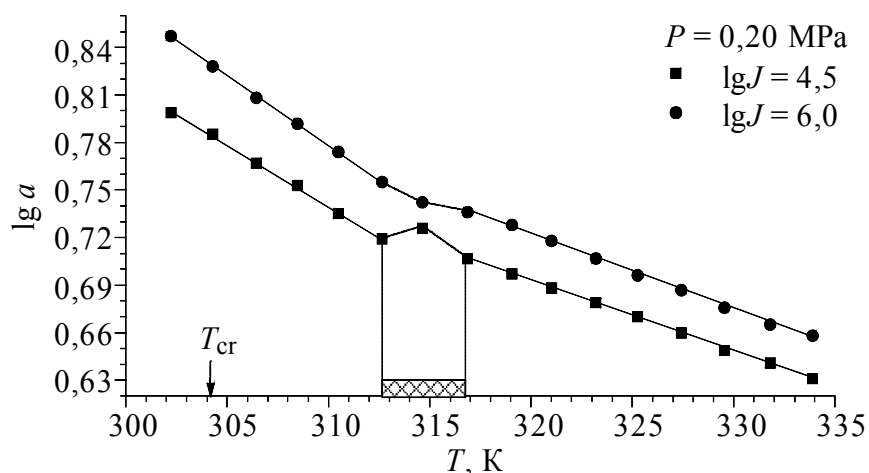


Рис. 4. Зависимость активности паров 1,3-пропандиола от температуры нуклеации при фиксированных скоростях нуклеации в атмосфере диоксида углерода (при различных давлениях в системе [38])

Температуры точек разрыва логарифма активности паров с увеличением давления в системах уменьшаются, т. е. температурные интервалы фазового перехода, связанного с критической линией бинарных систем, сдвигаются с увеличением давления систем к критической температуре диоксида углерода и для 1,2-пропандиола (при $P = 0,10$ МПа – 311,60 ...315,8 К; при

$P = 0,20$ МПа – 307,1... 313,2 К; при $P = 0,30$ МПа – 306,9...311,2 К); для 1,3-пропандиола (при $P = 0,10$ МПа – 317,14...321,2 К; при $P = 0,20$ МПа – 312,6...316,9 К; при $P = 0,30$ МПа – 310,5...314,6 К)

В последнее время для согласования теории и эксперимента часто вводятся линейные поправки в теоретическое выражение для частот зародышеобразования [37]. Возможность достаточно простой параметризации создает впечатление, что современная теория очень близка к своему завершению, т. е. нужно направить усилия на нахождение «последней» поправки к теории, после чего наступит гармония между теорией и экспериментом по нуклеации. Однако это далеко от действительности. В настоящее время осуществляются только первые попытки учета влияния общего давления и свойств индивидуального вида газа-носителя на скорость нуклеации. Учет этих эффектов дает некоторую надежду на успешное решение задачи согласования эмпирических и теоретических результатов по скоростям зародышеобразования [1]. Для достижения согласия теории и эксперимента необходимо преодолеть ряд проблем фундаментального характера, не имеющих решения до настоящего времени. Успех создания теории нуклеации определенно зависит от успехов в построении теории равновесия фаз из первых принципов. Предсказание (построение) количественных диаграмм фазовых равновесий из первых принципов остается до настоящего времени нерешенной задачей. Очевидно, что построения общей теории нуклеации следует ожидать только после существенного прогресса в теоретическом описании динамики многих тел и построения общей (непараметрической) теории диаграмм фазовых равновесий.

Формально универсальные выражения существуют, но, как показывает практика, их универсальность очень ограничена и не дает возможности получать достаточно точные значения скоростей нуклеации в практически значимых случаях. Создание полного набора аксиоматических утверждений, достаточных для построения замкнутой теории нуклеации, будет оставаться актуальным на достаточно долгую перспективу.

Фазовые состояния критических зародышей

В настоящее время чувствительность большинства экспериментальных устройств, предназначенных для измерения скоростей нуклеации в пересыщенных парах, достаточна для обнаружения изменения фазового состояния в критических зародышах конденсата. Недостаточная чувствительность обычно связана с ограниченной возможностью получить статистически необходимый объем эмпирических данных по скорости нуклеации, поскольку в большинстве случаев сегодня измеряется несколько десятков эмпирических значений скорости при необходимом объеме в несколько сотен.

Приведем коротко обоснование для таких измерений. Разность химических потенциалов исходной и новой фаз, $\Delta\mu$, входит в выражение для скорости нуклеации. Туда же входит вклад свободной энергии, f , от возникновения границы раздела между конденсатом и паром. Результирующее выражение для изменения свободной энергии системы ΔG^* имеет вид

$$\Delta G^* = -\Delta\mu n + f,$$

где n – число молекул, перешедших из пересыщенного пара, имеющего химпотенциал μ_v в конденсированную фазу с химпотенциалом μ_l , а $\Delta\mu = \mu_v - \mu_l$. Термодинамический потенциал пересыщенного пара является гладкой функцией с непрерывной первой и второй производными по температуре T . Разрыв первой производной возникает при фазовом переходе первого рода в конденсате, например, плавлении. В этом случае, свободная энергия возникновения критического зародыша конденсата, ΔG^* , имеет разрыв первой производной, и соответственно поверхность скоростей образования зародышей конденсата должна терять свою монотонность в области фазового перехода в конденсированной фазе. Попадание в единственную точку, где разрывы производных компенсируются, требует измерений производной минимум на двух уровнях поверхности скоростей нуклеации или в двух направлениях для выбранной точки на поверхности скоростей. Отметим, что в эксперименте может быть обнаружен не сам фазовый переход в критическом зародыше, а только смена фазового состояния в ансамбле критических кластеров. На рис. 5 представлены изотермы скоростей нуклеации 1,3-пропандиола в атмосфере шестифтористой серы (SF_6) [38].

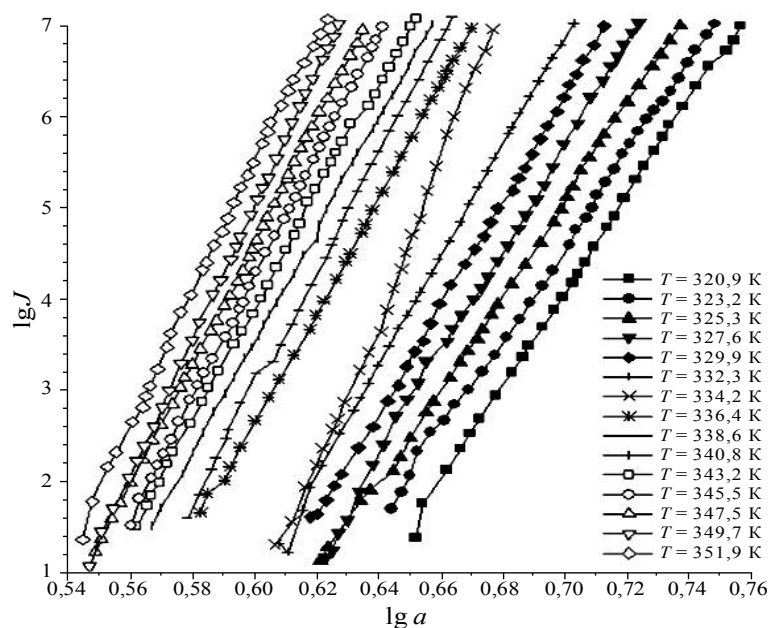


Рис. 5. Скорости нуклеации ($J, \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) 1,3-пропандиола в шестифтористой сере от активности паров, a , при общем давлении $P = 0,30$ МПа

Изотермы, для изоскоростей зародышеобразования от активности паров глицерина при общем давлении 0,30 МПа, следующие через интервал 2-3 градуса, явно распадаются на две серии относительно изотермы с температурой нуклеации 334,2 К, которая проходит через разрыв монотонности поверхности скоростей нуклеации. Очевидно, что эту парогазовые системы (Рис. 5-6) нужно рассматривать в бинарном приближении, т. е. газ, в данном случае двуокись углерода, нужно рассматривать в качестве второго компонента в нуклеирующей системе.

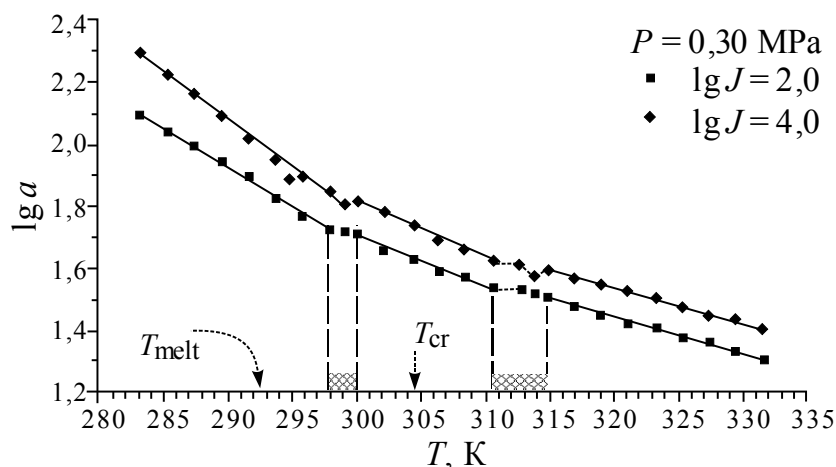


Рис. 6. Области двух фазовых переходов заштрихованы.

Стрелками показаны температура плавления глицерина T_{melt} и критическая температура двуоксида углерода T_{cr}

Два сечения поверхностей скорости нуклеации приведены на рис. 6. Очевидно, что первых работ, например [5, 32, 35, 36, 40 и др.], по определению фазовых переходов в конденсированной фазе по особенностям топологии поверхности скоростей нуклеации еще далеко недостаточно для детального понимания явления. Отметим, что визуальный анализ экспериментальных данных может не позволить обнаружить сингулярность на поверхности скоростей нуклеации.

3. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОСТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ

Набор аксиоматических утверждений для построения поверхностей скорости зародышеобразования

В термодинамике рассматриваются системы, состоящие из большого количества частиц, способных обмениваться энергией и веществом с окружающей средой. Общеизвестно, что изменение параметров состояния системы (давление, температура и т. д.) может перевести систему из одного фазового состояния в другое. К фазовым переходам первого рода относятся изменения в системе, сопровождающиеся разрывом первой производной термодинамического потенциала по давлению, температуре и другим

интенсивным параметрам, а при фазовых переходах второго рода происходит разрыв вторых производных.

В случае фазового перехода второго рода новая фаза возникает на фоне флуктуаций в образце. С приближением системы к температуре фазового перехода корреляционный радиус флуктуаций увеличивается до размеров всего образца, вследствие чего фазовый переход второго рода происходит одновременно во всем его объеме. Отсюда легко понять, что фазовый переход второго рода не приводит к нуклеации, поскольку не возникает кластер, или зародыш новой фазы, окруженный исходной метастабильной фазой.

Общеизвестно, что метастабильные состояния возникают только при фазовых переходах первого рода, например, при кристаллизации жидкостей, образовании туманов, эмульсий, суспензий и т. д. В химической термодинамике метастабильное состояние определяется как состояние системы с некоторой избыточной свободной энергией, превышающей ее равновесное (минимальное при данных условиях) значение. Метастабильная фаза может существовать в течение очень малого временного интервала, либо до сколь угодно продолжительного – это зависит от глубины вторжения в область параметров другой, стабильной фазы. Метастабильные состояния не являются устойчивыми, поэтому в результате флуктуации они рано или поздно переходят в термодинамически равновесное состояние. Как показал Гиббс [5], возникновение метастабильных состояний связано с необходимостью совершения работы для создания межфазной границы раздела при генерации зародышей новой фазы.

Известно, что закритические зародыши могут расти и формировать новую фазу. Как отмечено выше, значительные по размеру кластеры способны возникать и при малых отклонениях от условий равновесия фаз, однако вероятность их возникновения крайне низка, поскольку в системе со слабым отклонением от равновесного состояния количество исходной свободной энергии фазы может оказаться недостаточным для создания межфазной границы зародыша. Оба этих фактора приводят к кажущейся устойчивости метастабильных состояний, слабо отклоняющихся от условий равновесия.

Общеизвестно, что условия равновесия определяются равенством химических потенциалов фаз. Геометрическим местом особых точек термодинамического потенциала системы является спинодаль. Спинодаль соответствует абсолютно неустойчивым состояниям, когда переход системы из метастабильного состояния в стабильное происходит без затраты энергии. Областями существования метастабильных состояний фаз являются поля фазовой диаграммы, расположенные между бинодалью и спинодалью.

Ранее в работе [41] был предложен первый набор аксиоматических утверждений для построения таких поверхностей.

1. Индивидуальная фаза может существовать за линией межфазного равновесия в метастабильном состоянии. Линия равновесия может быть продолжена в область равновесного состояния другой фазы как линия неустойчивого равновесия фаз.

2. Линии равновесия на диаграмме состояния являются линиями нулевой скорости нуклеации.

3. Условия спиnodального распада дают наивысшую скорость нуклеации при данном давлении (или температуре) в отсутствие влияния замедления диффузии в окрестности спиnodальных условий (которая может создать кинетические ограничения для роста кластеров).

4. Скорость нуклеации для метастабильных состояний будет больше в условиях спиnodального распада, чем скорость зародышеобразования более упорядоченной фазы.

5. Скорость нуклеации в критических условиях равна нулю.

Первые три допущения являются известными эмпирическими результатами для фазовых переходов первого рода. Четвертое – является, в сущности, правилом Оствальда, примененным для кинетики возникновения зародышей новой фазы. Пятое допущение является следствием второго. Согласно этому допущению линия равновесия образует множество точек с нулевой скоростью нуклеации. Критическая точка находится на линии равновесия и поэтому имеет нулевую скорость нуклеации. Этот результат находится в согласии с классической теорией нуклеации.

Приведем уточненный набор аксиоматических утверждений.

1. Линии фазовых равновесий могут быть продолжены в область существования другой, устойчивой, фазы. Эти линии представляют собой неустойчивое равновесие фаз в области существования третьей (стабильной) фазы.

2. Линии фазовых равновесий соответствуют линиям нулевых скоростей зародышеобразования.

3. В качестве первого приближения принимается, что самые высокие значения скоростей нуклеации при постоянном давлении или при постоянной температуре реализуются в условиях спиnodального распада.

4. Спиnodальные условия для фазовых переходов, например, пар–жидкость и пар–кристалл, не совпадают.

5. Для линии метастабильных равновесий пар–кристалл в области существования жидкости, как для всех фазовых переходов первого рода, реализуются условия спиnodального распада, на которой возникают фазовые переходы первого рода, близкие ко второму. В условиях безбарьерного фазообразования скорость нуклеации на спинодали достигает некоторого максимального значения [42].

Гипотезы 4 и 5 введены в работе [42]. Действительно, в случае двухканального зародышеобразования рассмотрение поверхности потенциала Гиббса для критических зародышей приводит к наличию двух барьеров [43]. Изменение условий зародышеобразования ведет к изменению величины энергетических барьеров, соответствующих каждому перевалу на поверхности свободной энергии Гиббса. Падение величины барьеров до нулевого значения реализуется при неодинаковых условиях для каждого канала, что приводит к несовпадению спинодалей для различных каналов зародышеобразования.

Пример построения поверхностей скорости нуклеации

Классическая теория нуклеации получила значительное развитие. Большая часть усилий была направлена на моделирование кластеров с использованием межмолекулярных потенциалов и на описание зародышеобразования с применением простых моделей, созданных путем упрощения реальных систем [43]. Общеизвестно, что очень простые модели (например, модель идеального газа) не учитывают возможность фазового перехода в конденсированной фазе, а сложные – часто встречают трудно разрешимые математические проблемы. Поэтому в настоящее время являются актуальными полуэмпирические построения скоростей нуклеации конденсированной фазы над диаграммами фазовых равновесий.

В работе [39] представлены поверхности скоростей нуклеации для окрестности тройной точки. Рассмотрим пример построения поверхностей скорости зародышеобразования для диаграммы с тройной точкой (рис. 7). Линия rtc иллюстрирует равновесие пар–жидкость, к ней примыкает участок метастабильного равновесия tr . Линия kt – равновесие пар–кристалл с метастабильным продолжением ta . Точка t является тройной, а c и a – обладают свойствами критической точки. Линии cd и ab являются линиями спиноподального распада.

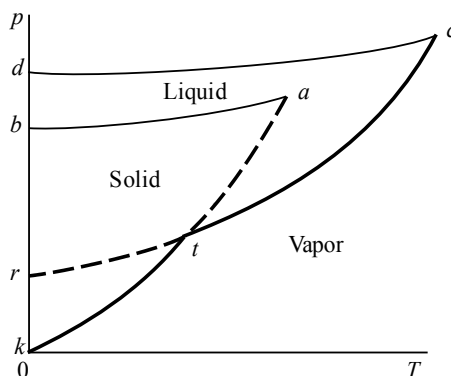


Рис. 7. Области метастабильных состояний (baa – твердая фаза; dcr – жидкость) для тройной точки

На рис. 8 схематично представлена поверхность скоростей нуклеации, построенная над p - T -диаграммой фазовых равновесий с одной тройной точкой. В качестве первого приближения считается, что самым высоким скоростям зародышеобразования соответствует линия ch_1 , построенная над условиями спиноподобного распада для пара. Поверхность скоростей зародышеобразования для капель ограничена снизу линией нулевых скоростей нуклеации, т. е. линией фазовых равновесий пара с жидкостью – $cmtr$.

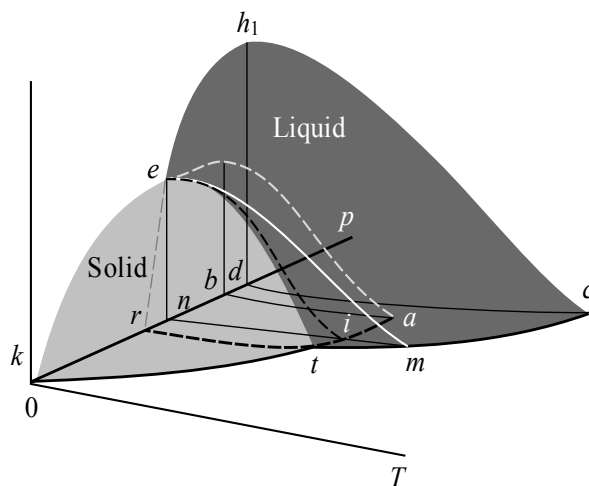


Рис. 8. Поверхность скоростей нуклеации пара над $p - T$ -диаграммой с тройной точкой: P – давление; T – температура нуклеации; J – скорости нуклеации

В критических условиях нуклеация невозможна, поскольку там реализуются фазовые переходы второго рода. На рис. 8 поверхность схематично ограничивается изотермой скорости нуклеации keh_1 . Поверхность скоростей зародышеобразования для капель показана более темным цветом. Аналогично строится поверхность зародышеобразования ket для твердых зародышей. Поверхности пересекаются вдоль линии et . Продолжение поверхности скоростей для капель (ограниченная контуром ret) прикрыта поверхностью для твердофазных зародышей. Продолжение поверхности ket до спиноподобных условий, в свою очередь, закрыто поверхностью для капель.

Изобарическое охлаждение насыщенного в точке m пара приводит к генерации капелек (линия me) и твердофазных зародышей (линия ie). Приведенная топология поверхностей скорости нуклеации (рис. 8) подтверждена экспериментально [39].

Выводы

Идея полуэмпирических построений поверхности скоростей над диаграммой фазовых равновесий была впервые сформулирована в 1990 г. [44]. Топологии нашли экспериментальное подтверждение [45, 39]. К настоящему времени построены серии топологий для различных диаграмм фазовых равновесий, например [1, 41, и т. д.]. Не вызывает сомнения, что идея будет

развиваться, углубляться в новых публикациях и обсуждаться на научных симпозиумах. Легко представить, что технологии и алгоритмы получения новых, практически значимых материалов недалекого будущего будут создаваться на основе данной публикации.

Авторы настоящей работы считает своим долгом выразить признательность академику национальной академии наук США Говарду Риссу (Howard Reiss), поддержавшему эту идею на различных ее этапах. Говард Рисс в возрасте 93 года, к огромному сожалению, погиб в автомобильной катастрофе 21 декабря 2015 года. Данная работа посвящена светлой памяти действительного члена национальной Академии США Говарда Рисса, который с большим интересом наблюдал и поддерживал данную работу.

Список литературы:

1. Anisimov M.P. //Russian Chemical Reviews. 2003. V.72 (7). P. 591–628.
2. D. Brus at al. // J. Chemical Physics. 2005. V. 122, N 21. – P. 214506.
3. M.P. Anisimov, E.G. Fominykh, S.V. Akimov, P.K. Hopke. Vapor-Gas/Liquid Nucleation Experiments: A Review of the Challenges. J. Aerosol Sci. 40, 733-746, 2009.
4. M.P. Anisimov, P.K.Hopke, S.D. Shandakov, and I.I. Shvets. n-Pentanol - Helium Homogeneous Nucleation Rates. (2000) J. Chem. Phys. V.113. P. 1971–1975.
5. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. – М.; Л.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
6. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten gebilden // Zeitschrift Für Physikalische Chemie A. 1926. Bd. 119, N 3/4. S. 277–301.
7. Volmer M. Kinetik der phasenbildung. – Dresden; Leipzig: Steinkopf Verl., 1939. – 220 S.
8. Farkas L. // Zeitschrift Für Physikalische Chemie. 1927. Bd. A125, N 3/4. S. 236–242.
9. Kaischew R., Stranski I.N. // Zeitschrift Für Physikalische Chemie. 1934. Bd. 26, N 4. S. 317–326.
10. Becker R., Döring W. //Annalen der Physik. 1935. V. 416 (8). P. 719–752.
11. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11–12. С. 525–538.
12. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – 424 с.
13. Френкель Я.И. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9, № 8. С. 952–961.
14. Фукс Н.А. // УФН. 1935. Т. 15, № 4. С. 496–521.
15. Даннинг В. / Химия твердого состояния. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – С. 213–244.
16. Girshick S., Chiu C.-P. //J. Chemical Physics. 1990. V. 93. P. 1273–1277.

17. Girshick S., Chiu C.-P., McMurry P. *Aerosol Science and Technology*. 1990. Vol. 13. P. 465–477.
18. Girshick S. Comment on. // *J. Chemical Physics*. 1991. V. 94. P. 826–827.
19. Dillmann A., Meier G.E.A. // *Chemical Physics Letters*. 1989. Vol. 160. P. 71–74.
20. Dillmann A., Meier G.E.A. // *Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 94. P. 3872–3884.
21. Лушников А.А., Сутугин А.Г. // *Успехи химии*. 1976. Т. 45. С. 385–415.
22. Laaksonen A., Ford I.J., Kulmala M. // *Physical Review E*. 1994. Vol. 49, iss. 6. P. 5517–5524.
23. Wilson C.T.R. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 1900. V. 193. P. 289–308.
24. Скутова И.В., Фисенко С.П., Шабуня С.И. // *Химическая физика*. 1990. Т. 9, № 3. С. 426–431.
25. Куни Ф.М., Мелихов А.А., Копейкин К.Б. // *Коллоидн. ж.* 1986. Т. 48, № 2. С. 270–276.
26. Башкиров А.Г., Новиков М.Б. // *Теоретич. и математ. Физ.* 1972. Т. 12, № 2. С. 251–263.
27. Kassner J.L., Schmitt R.J. *Journal of Chemical Physics*. 1966. Vol. 44. P. 4166–4170.
28. Анисимов М.П., Фоминых Е.Г. // *Хим. физика*. 2010. Т. 29, № 1. С. 75–85.
29. Oxtoby D.W. // *J. Physics: Condensed Matter*. 1992. V. 4. P. 7627–7650.
30. Strey R., Wagner P.E., Schmeling T. // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 84, N 4. P. 2325–2335.
31. A.-P. Hyvarinen, H. Lihavainen, et al // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120. P. 11621–11633.
32. М.Р. Anisimov, J.A. Koropchak, A.G. Nasibulin // *Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 109, N 22. P. 10004–10010.
33. Тимошина Л.В. // *Материалы XXXVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Физика. Новосибирск, 1998. С. 100–102.
34. Насибулин А.Г., Тимошина Л.В. V *Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана»*, 15–23 июня 1998 г., Томск: тез. докл. Томск, 1998. С. 15–16.
35. М.Р. Anisimov, J.A. Koropchak, A.G. Nasibulin, L.V. Timoshina // *Journal of Chem. Phys.* 1998. Vol. 109, N 22. P. 10004–10010.
36. Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Shandakov S.D. *Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 112, N 5. P. 2348–2354.

37. Wolk J., Strey R, Wyslouzil B.E. Nucleation and Atmospheric Aerosols 2004 / eds.: M. Kasahara, M. Kulmala. – Kyoto, Japan: Kyoto University Press, 2004. P. 101–114.
38. М.Р. Анисимов, J.A. Koropchak, A.G. Nasibulin, L.V. Timoshina // Journal of Chemical Physics. 2000. Vol. 112, N 22. P. 9917–9928.
39. Anisimova L., Hopke P.K., Terry J., Journal of Chemical Physics. 2001. Vol. 114, N 20. P. 9852.
40. М.Р. Анисимов, A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov, I.I. Shvets, L.V. Timoshina // Optics of Atmosphere and Ocean. 1996 Vol. 9 (2). P. 1573–1582.
41. М.Р. Анисимов, P.K. Hopke, D.H. Rasmussen, S.D. Shandakov, V.A. Pinaev // Journal of Chem. Physics. 1998., V. 109, 4. P. 1435–1444.
42. М.П. Анисимов, Е.Г. Фоминых, С.В. Акимов, Ф.В. Трилис // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 3. С. 427–433.
43. Reiss H. // Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000: AIP Conference Proceedings / ed. by B. Hale, M. Kulmala. – Melville, NY: American Institute of Physics, 2000. P. 181–196.
44. Anisimov M.P. // Journal of Aerosol Sci. 1990. V. 21, suppl.1. P. 23–26.
45. Анисимов М.П., Хопке Ф.К., Бузник В.М. // Доклады Академии наук. 2007. Т. 417, № 2. С. 209–212.

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ,
НИЗКОЧАСТОТНЫХ И ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ И
НОВЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ**

д.т.н. Лепешкин А.Р.

ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения
им. П.И. Баранова”

111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2

**NEW METHODS FOR STUDYING TEMPERATURE CONDUCTIVITY OF
METAL MATERIALS AFTER EXPOSURE TO CENTRIFUGAL
ACCELERATIONS, LOW-FREQUENCY AND HIGH-FREQUENCY
OSCILLATIONS, AND NEW PHYSICAL EFFECTS**

grand ph.d. Lepeshkin A.R.

Central Institute of Aviation Motors

2, Aviamotornaya str., 111116, Moscow

В данной работе разработаны новые оригинальные и усовершенствованные методы и устройства и получены результаты исследований температуропроводности металлических материалов на разгонном стенде с использованием вакуумной камеры в условиях воздействия более высоких центробежных ускорений, на вибростенде (с разными теплопроводниками) и установках в условиях воздействия виброускорений, низкочастотных и высокочастотных механических колебаний. Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность теплопроводников и деталей увеличивается при увеличении указанных факторов по сравнению со статическим состоянием. Представлены также результаты исследований новых физических эффектов: магнитотермо-ультразвукового резонансного эффекта и эмиссии электронов, возникающей под воздействием механических колебаний.

Ключевые слова: температуропроводность, тепловое состояние, эмиссия электронов.

In this work, new original and improved methods and devices were developed and the results of studies of the thermal diffusivity of metallic materials on an accelerating bench using a vacuum chamber under conditions of exposure to higher centrifugal accelerations, on a vibration test bench (with different heat conductors)

and installations under the influence of vibration acceleration, low-frequency and high-frequency are obtained mechanical vibrations. From an analysis of the results of experimental studies, it follows that the thermal diffusivity of heat conductors and parts increases with an increase in these factors compared with a static state. The results of studies of new physical effects are also presented: magnetothermal-ultrasonic resonance effect and electron emission arising under the influence of mechanical vibrations.

Keywords: thermal conductivity, thermal state, electron emission.

1. Введение

Для определения теплового состояния различных деталей двигателей и машин требуется знание теплофизических свойств материалов, в частности, температуропроводности и теплопроводности. Исследование температуропроводности металлических материалов в поле действия ускорений, виброускорений и механических колебаний является новой проблемой и ее решение имеет важное значение для авиакосмической техники [1, 2]. В данной работе предложены методы указанных исследований.

В [3, 4] приводятся опыты по регистрации электронно-инерционного тока во вращающейся катушке. В [5, 6] представлены электронно-инерционные опыты со спиральным проводником [5] в поле центробежных ускорений и с камертоном [6] в поле виброускорений.

В [7] приводятся результаты исследований влияния линейных ускорений на появление разности потенциалов на участках проволоки (из-за инерционного движения электронов) при ее скоростном волочении.

Указанные опыты подтверждают, что под воздействием ускорений (сил инерции) скорость перемещения свободных электронов (скорость дрейфа) в металле увеличивается.

Данная работа посвящена актуальной проблеме по разработке новых и более совершенных методов исследований температуропроводности металлических материалов (теплопроводников) в поле более высоких центробежных ускорений, виброускорений и механических колебаний с учетом условий эксплуатации деталей газотурбинных двигателей (ГТД).

2. Анализ и результаты исследований

Данная работа посвящена актуальной проблеме по разработке усовершенствованной метода исследований температуропроводности металлических материалов в разных направлениях в поле действия центробежных более высоких ускорений. Ранее проводились исследования влияния центробежных ускорений на температуропроводность материалов в радиальном направлении [1].

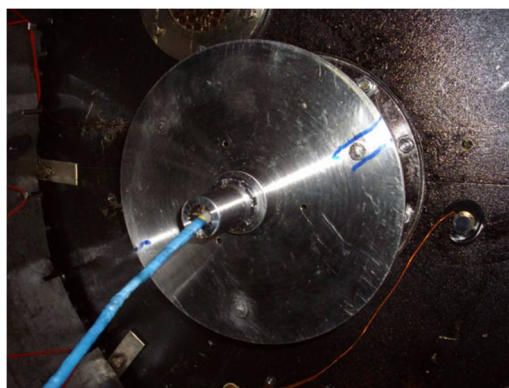


Рис. 1. Модельный диск, установленный в вакуумной камере разгонного стенда

Данный метод исследований предусматривал закрепление на обратной поверхности модельного диска (рис. 1) трех теплоизолированных проводников из хромелевого провода длиной 55 мм с диаметром 0,5 мм с электронагревателем длиной 10 мм (рис. 2).

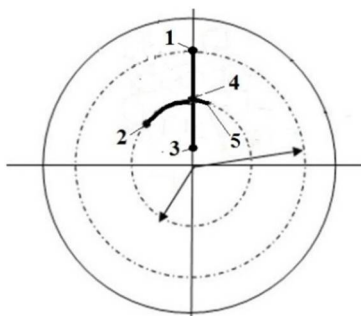


Рис. 2. Схема установки теплопроводников и электронагревателя на диске:
1, 2, 3 – термопары на концах теплопроводников, 4 – термопара в месте соединения теплопроводников перед электронагревателем, 5 – участок расположения электронагревателя

Электронагреватель размещался в месте соединения теплопроводников. Теплоизолированный объект закреплялся на полотне диска фольгой, привариваемой точечной сваркой. Первый и третий теплопроводники были размещены в радиальном направлении, а другой вместе с нагревателем располагался в окружном направлении. Внутри вакуумной камеры стенда устанавливался модельный диск со жгутом проводов (рис. 1).

Испытания проводились в данной испытательной камере на разгонном стенде, оснащенный автоматической системой управления частотой вращения электропривода. Контроль за температурным состоянием радиального и окружного теплопроводников, размещенных на вращающемся диске с нагревателем, производился компьютерной системой. Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник Б5-47. Провода питания нагревателя и термопары от теплопроводников присоединялись к ртутному токосъемнику. После вакуумирования камеры без включения привода

подавалось стабилизированное питание на нагреватель и записывались базовые показания термопар в течение 300...360 с работы нагревателя. Затем камера развакуумировалась и объект с диском остывали до исходного состояния. После охлаждения камера вновь вакуумировалась ($p = 0.03$ атм) включался электропривод. Диск раскручивался до 2500 об/мин, после чего включался нагреватель и осуществлялась запись показаний контрольных термопар в течение 300...360 с. Затем камера развакуумировалась и объект с диском остывали до исходного состояния. После охлаждения камера вновь вакуумировалась ($p = 0,03$ атм), включался электропривод. Далее диск раскручивался до 5000 об/мин и 10000 об/мин. Во всех экспериментах на разных частотах вращения проводился контроль температур поверхности диска. Результаты данного контроля показали, что изменения температуры поверхности на разных радиусах через 1 мин после набора оборотов диска без включения нагревателя не превышали $0,05$ °С.

Получены экспериментальные данные о кинетике нестационарного нагрева: кривые изменения температур на концах трех теплопроводников как для базового эксперимента без вращения, так и при вращении на частотах 2500, 5000 и 10000 об/мин. Максимальная средняя скорость нагрева теплопроводников в базовом эксперименте (без вращения) составила $\nu_0 = 0,033$ °С/с и время передачи тепла по теплопроводникам составляло 60 секунд. По результатам исследований получены относительные изменения времени передачи тепла по теплопроводникам в зависимости от частоты вращения (рис. 3). При этом время прихода тепла теплового потока от нагревателя к концу каждого теплопроводника (повышение его температуры на $0,5$ °С) изменялось в несколько раз.

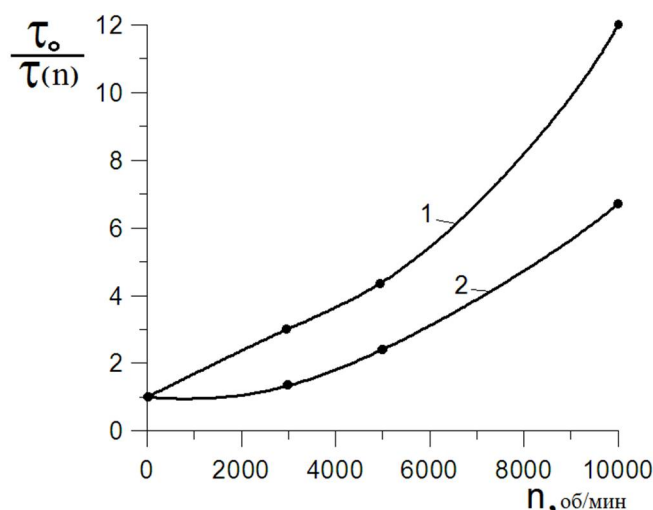


Рис. 3. Кривые относительного времени передачи тепла по теплопроводникам: 1, 2 – теплопроводники 1,2 (рис. 2), τ_0 – время передачи тепла по теплопроводникам в эксперименте без вращения, $\tau(n)$ – время передачи тепла по теплопроводникам в экспериментах в зависимости от частоты вращения

Из анализа относительного времени передачи тепла (рис. 3) можно определить, что температуропроводность в радиальном направлении (кривая 1, рис. 3) для теплопроводника 1 (рис. 1) возрастает не менее, чем в 3,0, 4,3 и 12,0 раз соответственно на частотах вращения 2500, 5000 и 10000 об/мин. Причем, в радиальном направлении от центра температуропроводность возрастает в 2 раза больше, чем в окружном (кривая 2, рис. 3). Температуропроводность в радиальном направлении (теплопроводник 3, рис. 2) в сторону центра диска понижается в 1,5 раза на частоте вращения 2500 об/мин.

Кроме того, в экспериментах с вращением диска наблюдалось снижение температуры на входных концах теплопроводников на выходе из электронагревателя с ростом частоты вращения. В статическом состоянии температура нагревателя достигала 230 °С после 30 с нагрева. На рис. 4 показана кривая падения температуры нагревателя при увеличении частоты вращения. Снижение температуры нагревателя на частотах вращения составляло соответственно 12, 20 и 40 °С, т.е. с ростом частоты вращения под воздействием центробежных ускорений увеличивается отбор тепла от нагревателя, сопровождающийся повышением температуры на выходных концах теплопроводников.

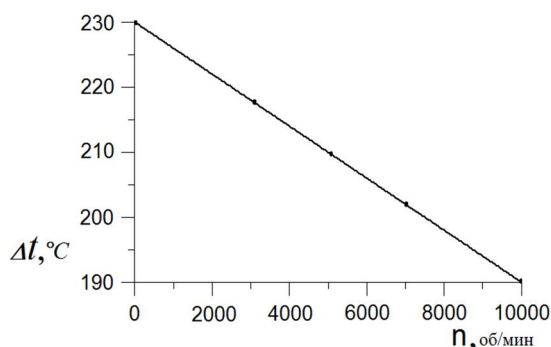


Рис. 4. Кривая изменения температуры нагревателя в зависимости от частоты вращения

В данной работе в наблюдаемом явлении присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки. При этом, необходимо учитывать, что в металлах наиболее эффективным является перенос тепла электронным механизмом. На основе полученных данных доля влияния сил растяжения 10 %, а 90 % связана с влиянием центробежного ускорения. Указанный рост температуропроводности возможно связан с увеличением скорости дрейфа электронов в металле при воздействии центробежных ускорений с учетом положений закона Видемана-Франца. При повышении средней скорости перемещения электронов, которая получила название дрейфовой скорости [8] в ускоренном движении свободных электронов и их более упорядоченного движения под воздействием центробежных сил инерции, они переносят

эффективно порции тепла в радиальном и окружном (под воздействием сил Кориолиса) направлениях. Кроме того, под воздействием сил инерции и сил растяжения происходит упорядочивание фононов, что приводит к меньшему количеству столкновений электронов с фононами, что является дополнительным фактором увеличения температуропроводности. В радиальном направлении (в сторону центра диска) температуропроводность понижается, т.к. оно противоположно движению электронов. Разработана гипотеза спирально-вихревого движения свободных электронов (по аналогии с гидродинамикой) под действием инерционных сил (центробежных ускорений) и сил Кориолиса, которая позволяет объяснить повышение температуропроводности металлов не только в радиальном, но и в окружном направлении. При этом в радиальном направлении действуют радиальные центробежные силы инерции, которые больше сил Кориолиса, действующих в окружном направлении. Примеры спиральных течений можно наблюдать в гидродинамике (при спирально-вихревом течении воды вблизи вращающегося диска) и в других физических процессах.

В данной работе проведены электронно-инерционные опыты с использованием медного проводника в виде плоской спирали (спирального проводника), установленного на устройстве вращения, в поле радиальных и окружных центробежных ускорений при разгоне и торможении. Спиральный проводник является моделью металлического диска, в котором при его вращении возникает спирально-вихревое движение свободных электронов. В процессе эксперимента спиральный проводник приводился во вращение и затем тормозился. Электрический сигнал (при движении электронов) от вращающегося спирального проводника был зарегистрирован на чувствительном анализаторе спектра МІС-200. Данные проведенных экспериментов дополнительно подтверждают, что свободные электроны перемещаются во вращающемся спиральном проводнике под воздействием центробежных ускорений.



Рис. 5. Вибростенд

В данной работе также предложена методика определения теплофизических характеристик разных материалов в поле действия виброускорений (низкочастотных колебаний). Разработано устройство для определения указанных характеристик на вибростенде V8-40 [10] фирмы LDS (рис 5).

Методика исследований предусматривала закрепление на конце балки 4 двух теплопроводников (хромелевого 1 и медного 2 проводов длиной 55 мм и диаметром 0.5 мм) и небольшого электронагревателя 3 длиной 10 мм, состоящего из нескольких витков провода, который был намотан на скрутке двух указанных теплопроводников (рис. 6). На концах двух теплопроводников и перед электронагревателем приваривались термопары, с помощью которых измерялись температуры (рис. 6): T_1 – температура на конце хромелевого теплопроводника, T_2 – температура на конце медного теплопроводника, T_3 – температура в начале теплопроводников перед нагревателем. Теплопроводники и электронагреватель были теплоизолированы от балки, установленной на вибростенде.

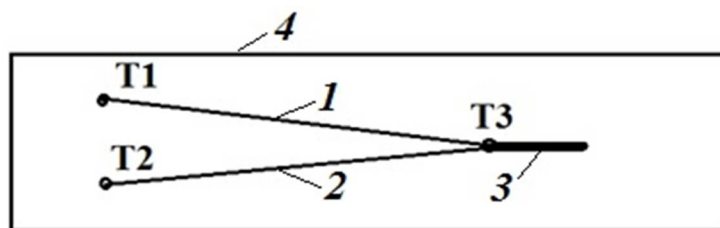


Рис. 6. Расположение теплопроводников на конце балки

В соответствии с разработанной методикой исследования проводились на вибростенде, оснащенном автоматической системой управления и поддержания заданной амплитуды и частоты колебаний. Контроль за температурным состоянием теплопроводников, размещенных на балке с электронагревателем, производился компьютерной системой, оснащенной крейтом и измерительными платами. Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник питания. Перед проведением испытаний подавалось стабилизированное питание на нагреватель и записывались базовые показания термопар в течение работы нагревателя.

Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводников в поле действия виброускорений при разных амплитудах (размахах) колебаний на частоте 120 Гц. После обработки данных экспериментальных исследований получены кривые скоростей нагрева в зависимости от времени нагрева (или времени передачи тепла), представленные на рис. 7.

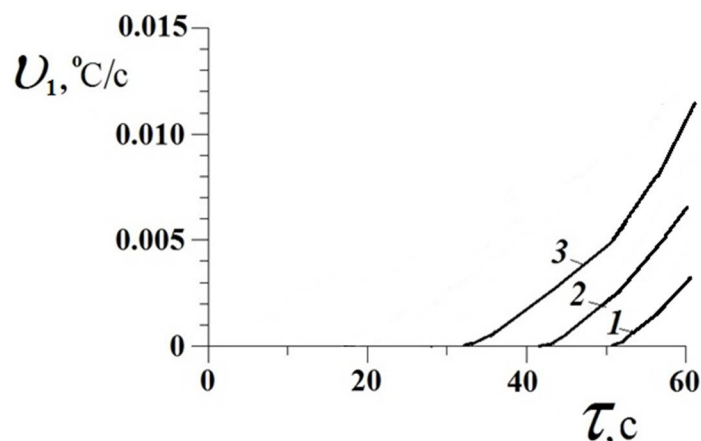


Рис. 7. Кривые скоростей нагрева на конце теплопроводника в зависимости от времени нагрева при воздействии виброускорений: 1 – статическое состояние; 2 – размах колебаний $2A=3,5$ мм ($f=120$ Гц), 60 g; 3 – размах колебаний $2A=7,0$ мм ($f=120$ Гц), 120 g

По полученным результатам представлены оценки температуропроводности и теплопроводности теплопроводников. Из анализа результатов экспериментальных исследований и скоростей нагрева (рис. 7) следует, что температуропроводность хромелевого теплопроводника при виброускорении 120 g возрастает на 50 % по сравнению со статическим состоянием.

На рис. 8 и рис. 9 показаны кривые времени τ передачи тепла от начала хромелевого теплопроводника (рис. 8) к его концу и кривая времени τ передачи тепла от начала медного теплопроводника (рис. 9) к его концу при разных размахах колебаний $2A$: 0, 3.5 и 7.0 мм. Из анализа данных (рис. 8 и рис. 9) следует, что время передачи тепла по хромелевому и медному теплопроводникам сокращается соответственно в 1,6 и 1,3 раза при 120 g по сравнению со статическим состоянием.

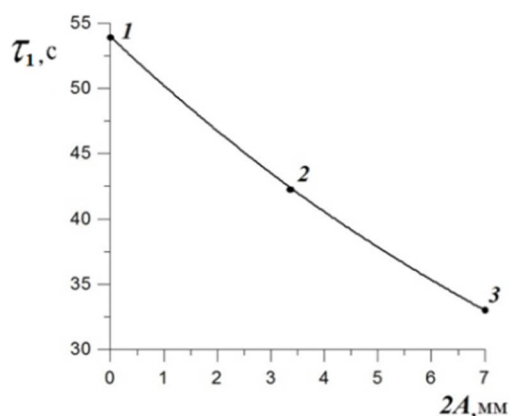


Рис. 8. Кривая времени передачи тепла по теплопроводнику из никелевого сплава в зависимости от размаха колебаний $2A$ при воздействии виброускорений: 1 – статическое состояние; 2 – размах колебаний $2A=3,5$ мм ($f=120$ Гц), 60 g; 3 – размах колебаний $2A=7,0$ мм ($f=120$ Гц), 120 g

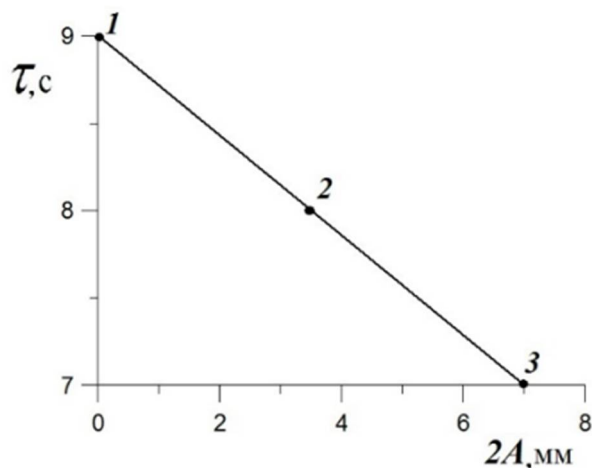


Рис. 9. Кривая времени передачи тепла по теплопроводнику из медного сплава в зависимости от размаха колебаний $2A$ при воздействии виброускорений:
 1 – статическое состояние; 2 – размах колебаний $2A=3,5$ мм ($f = 120$ Гц), 60 g;
 3 – размах колебаний $2A=7,0$ мм ($f = 120$ Гц), 120 g

При увеличении частоты колебаний до 800 Гц (620 g) при размахе колебаний $2A=1$ мм температуропроводность хромелевого теплопроводника возрастает на 100 % по сравнению со статическим состоянием.

В данной работе предложен метод нестационарного определения температуропроводности материалов в поле действия ультразвуковых колебаний (высокочастотных механических колебаний). С его помощью проведены исследования. Разработано устройство для определения указанных характеристик, которое представляет собой конструкцию с ультразвуковым преобразователем и стержнем (волноводом) с электронагревателем. Внутри средней части корпуса устройства расположен пьезокерамический преобразователь, работающий на частоте 20 кГц с интенсивностью 50 Вт и на конце конструкции - стержень.

Методика исследований предусматривала закрепление на середине стержня переменного сечения (в виде конуса) электронагревателя с теплоизоляцией, состоящего из нескольких витков хромелевого провода. Кончик стержня выполнен в виде плоской расширяющейся части. В точке кончика стержня исследовалась температура и передача тепла от электронагревателя. Для исследования теплового состояния конусного стержня и бесконтактных измерений температур его поверхности использовался термограф. Контроль за температурным состоянием стержня с электронагревателем, производился компьютерной системой, связанной с термографом с чувствительностью $0,05^{\circ}\text{C}$ в широком диапазоне температур. Спектральный диапазон камеры 3-5 мкм. Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник питания.

Проводились исследования кривых температуры кончика конусного стержня в зависимости от времени при передаче тепла от электронагревателя в экспериментах с включенным ультразвуковым преобразователем и без него до температуры 130 °С. Эти кривые приведены на рис. 10 (до 40 с) и на рис. 11 (до 250 с).

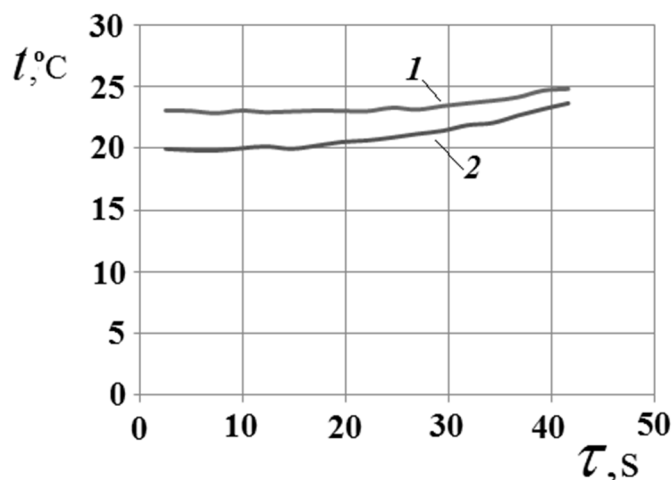


Рис. 10. Кривые температуры кончика конического стержня в зависимости от времени (до 40 с): 1 – без влияния УЗ волн, 2 – с влиянием УЗ волн

Анализ скоростей нагрева и времени передачи тепла проводился по кривым температуры кончика конического стержня (рис. 10) в начале нагрева. По результатам указанных исследований было получено, что температуропроводность металлического стержня из углеродистой стали с учетом влияния ультразвуковых колебаний, увеличивается в 2 раза.

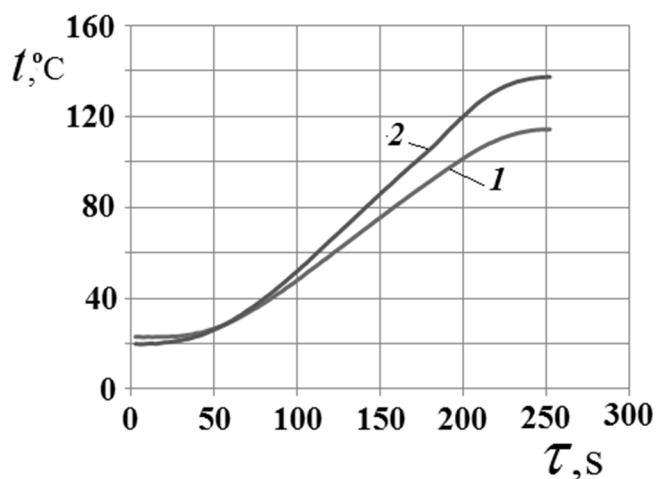


Рис. 11. Кривые нагрева кончика конического стержня в зависимости от времени (до 250 с): 1 – без влияния ультразвуковых волн, 2 – с влиянием ультразвуковых волн

На этом же устройстве, работающем на частоте 20 кГц, проведены исследования эмиссии электронов, которая возникла под воздействием высокочастотных механических колебаний. Для этого на конце кончика стержня была установлена первая медная пластина и параллельно ей вторая

медная пластина. Воздушный зазор между пластинами изменялся при исследованиях. Для измерения ЭДС и тока электронной эмиссии вторая пластина через соединительный кабель подключалась к чувствительному анализатору сигналов и спектра МПС-200. Получены значения тока электронной эмиссии (рассчитанные по измеренным значениям ЭДС) при увеличении зазора между пластинами от 0.1 до 1.0 мм при воздействии механических ультразвуковых колебаний, которые показаны на рис. 12.

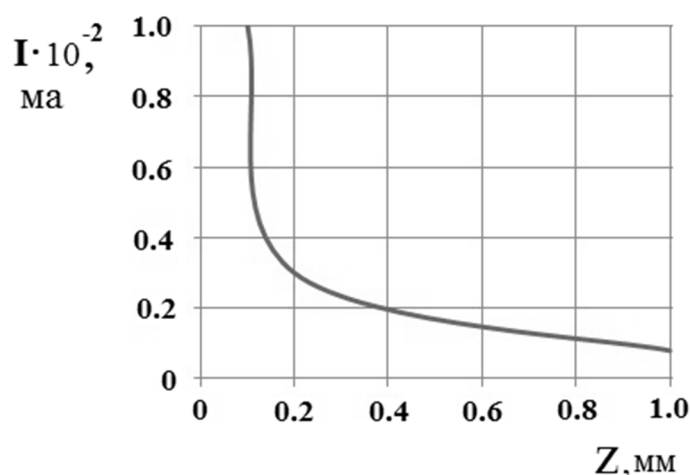


Рис. 12. Кривая тока электронной эмиссии в зависимости от зазора между медными пластинами

В целом получены результаты по исследованиям изменения температуропроводности и возникающей эмиссии электронов под воздействием механических колебаний на частотах 120 и 800 Гц, 4 и 20 кГц, 2.6 МГц и 20 ГГц. При этом температуропроводность металлических образцов увеличивается.

В следующем эксперименте вблизи кончика данного конусного стержня, имеющего плоскую часть в виде полукруглой пластины, по его боковым сторонам были установлены через теплоизолирующие прокладки два сильных постоянных магнита с остаточной индукцией 1 Тл. Конусный стержень, сечение которого уменьшается перед его кончиком представляет собой ультразвуковой резонансный концентратор при воздействии продольных ультразвуковых колебаний. Вся указанная система, вместе с полукруглой пластиной (кончиком) рассчитана таким образом, чтобы на ней укладывалось чётное число полувольт для попадания в резонанс на частоте 20 кГц. Причем фокусировка резонанса в данной системе находится в центральной зоне полукруглой пластины. В данной зоне будет наблюдаться максимальная амплитуда колебаний.

В начале этого эксперимента после включения ультразвукового генератора в стержне вместе полукруглой пластиной возникали ультразвуковые колебания. В центральной зоне данной пластины сразу

начинался заметный нагрев, который непрерывно регистрировался тепловизором. Получены термограммы стержня и пластины в разные моменты времени нестационарного нагрева. Например, на рис. 13 показана термограмма на 40 секунд нагрева. На этой термограмме (рис. 13) видно, что приблизительно в центральной зоне температура составляет 138 °С после 40 секунд воздействия ультразвуковых колебаний. Рост температуры (нагрев) в этой зоне оказался в этом эксперименте значительно больше, чем рост температуры при нагреве всего стержня от электронагревателя в эксперименте на рис. 11 и в указанный момент времени. Такой интенсивный нагрев в указанной зоне на рис. 13 объясняется повышенной амплитудой резонансных механических колебаний при совпадении собственной частоты колебаний этой зоны с частотой ультразвуковых колебаний 20 кГц и с частотой переменного магнитного поля от постоянных магнитов.

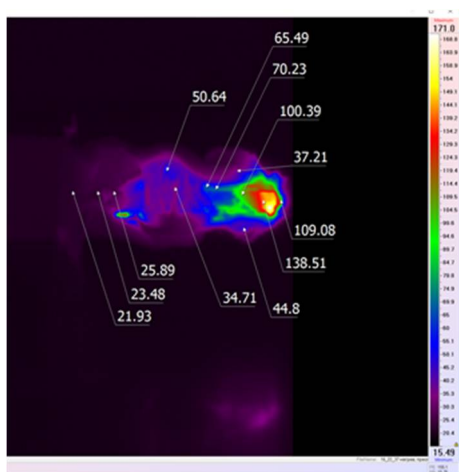


Рис. 13. Термограмма на 40 секунде ультразвуковых колебаний

Так как постоянные магниты закреплены на стержне и пластине, и перемещаются с частотой ультразвуковых колебаний, то возникает переменное магнитное поле также с частотой 20 кГц. В результате возникает магнито-термо ультразвуковой резонансный эффект с повышенной амплитудой колебаний в центральной зоне полукруглой пластины, приводящий к интенсивному ее локальному нагреву (рис. 13). В указанном физическом эффекте значительная энергия переменного магнитного поля переходит в тепловую энергию за счет энергии ультразвуковых колебаний.

3. Заключение

Разработаны новые оригинальные методы и усовершенствованные устройства для исследования температуропроводности и теплопроводности металлических материалов на разгонном стенде с использованием вакуумной камеры в условиях воздействия более высоких центробежных ускорений, на вибростенде и установках в условиях воздействия виброускорений,

низкочастотных и высокочастотных механических колебаний. Приведены результаты исследований нестационарного нагрева материала вращающегося диска в поле центробежных ускорений, теплопроводников и деталей в поле виброускорений, низкочастотных и высокочастотных механических колебаний. Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность теплопроводников и деталей увеличивается при увеличении частоты вращения или виброускорений, низкочастотных и высокочастотных механических колебаний по сравнению со статическим состоянием. Таким образом, указанные физические эффекты повышения температуропроводности значительно связаны с увеличением скорости дрейфа электронов в металле под действием центробежных ускорений, виброускорений и низкочастотных и высокочастотных механических колебаний. Представлены также результаты исследований новых физических эффектов: магнитотермо-ультразвукового резонансного эффекта и возникающей эмиссии электронов под воздействием механических колебаний.

Применение разработанных методов обеспечивает оперативное получение данных о теплофизических свойствах материалов деталей в поле действия центробежных ускорений, виброускорений, низкочастотных и высокочастотных механических колебаний и позволяет более точно определять тепловое и термонапряженное состояние лопаток и других деталей ГТД и энергетических турбомашин в условиях эксплуатации.

Список литературы:

1. Лепешкин А.Р. Методика исследования теплофизических свойств материалов в поле действия центробежных ускорений и сил // Международная научно-техническая конференция “Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ”. 30 ноября – 2 декабря. Сборник трудов конференции. – СПб.: СПбГУНиПТ. 2010. – С. 161–166.
2. Лепешкин А.Р., Бычков Н.Г. Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил / Патент 2235982 РФ, опубл. 20.04.2011, Бюл. № 11.
3. Tolman R.C. and Stewart T.D. The electromotive force produced by the acceleration of metals // *Phys. Rev.*, 1916, Vol. 8., No. 2. – P. 97–116.
4. Гинзбург В.Л., Коган Ш.М. Об электронно-инерционных опытах // *ЖЭТФ*, 1977, т. 61, вып. 3(9), с. 1177–1180.
5. Лепешкин А.Р., Лепешкин С.А. Электронно-инерционные опыты со спиральным проводником в поле центробежных ускорений // Сборник трудов VI Всероссийской конференции по фундаментальным и инновационным вопросам инновационной современной физики. 15-20 ноября 2015 г. – М.: ФИАН. 2015. – С. 100.

6. Лепешкин А.Р. Электронно-инерционные опыты при воздействии виброускорений – к столетию электронно-инерционных опытов Манделштама Л.И., Папалекси Н.Д. и Толмена Р.Ч. Сборник трудов Всероссийской конференции “Актуальные проблемы физики“. 16-20 ноября 2014 г. М.: ФИАН. 2014. – С. 104–105.

7. Троицкий О.А., Сташенко В.И. Эффект Стюарта-Толмена при скоростном волочении проволоки и при столкновении пули с мишенью // Известия Академии Электротехнических наук. 2011. №1. – С. 37–43.

8. Ландау Л.Д., Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред. – 4 изд. – М.: Физматлит, 2005. – С. 325.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРАТКОВРЕМЕННО ПЕРЕГРЕТЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

к.ф.-м.н. Старостин А.А.¹, Скрипов П.В.

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 107а

¹ astar2006@mail.ru

RESEARCH METHODS OF BRIEFLY HEATED CONDITIONS OF SUBSTANCE

ph.d. Starostin, A.A., Skripov, P.V.

Institute of Thermal Physics Ural Branch, Russian Academy of Sciences
107a, Amundsen str., 620016, Ekaterinburg

*Исследования поддержаны Российским научным фондом, проект 19-19-00115.
Research supported by the Russian Science Foundation, the project 19-19-00115.*

Доклад посвящен методам оценки свойств вещества, находящегося в не вполне устойчивом состоянии в результате кратковременного перегрева относительно температуры равновесия жидкость-пар, жидкость-жидкость или начала терморазрушения вещества в квазистатическом процессе. Обсуждена специфика зондовых измерений в масштабе малых характерных времен и размеров. Представлены некоторые результаты, недостижимые в рамках квазистатических методов.

Ключевые слова: проволочный зонд, вскипание, теплопроводность.

The report is devoted to methods for assessing the properties of a substance that is not in a completely stable state as a result of short-term overheating relative to the equilibrium temperature of liquid-vapor, liquid-liquid or the onset of thermal destruction of a substance in a quasistatic process. The specificity of probe measurements on the scale of small characteristic times and sizes is discussed. Some results that are unattainable in the framework of quasistatic methods are presented.

Keywords: wire probe, boiling, thermal conductivity.

Введение

Обычно свойства веществ измеряются в устойчивых состояниях, сохраняющихся сколь угодно долго при неизменных внешних условиях. Для них разработан комплекс надежных методов. При этом область фазовой диаграммы за линией равновесия фаз остается неизученной. Наши исследования направлены на изучение свойств вещества в состоянии перегрева относительно его устойчивого состояния. Явление перегрева

привлекает внимание исследователей в связи с существенной протяженностью области перегретых состояний на фазовой диаграмме вещества [1, 2]. Его ключевые особенности нашли применение в быстродействующих технических приложениях [3, 4]. При этом на систему накладываются жесткие ограничения по величине произведения $V \cdot t$, где V – объем перегретого вещества, t – продолжительность наблюдения перегретого состояния. Следовательно, методы исследования перегретого состояния вещества должны быть приспособлены к работе в малых объемах образцов с высоким быстродействием измерительной техники.

Методы и техника измерений

Характерной особенностью поставленной задачи является необходимость быстрых изменений термодинамических параметров в широком диапазоне с целью выхода за линию равновесия фаз в область кратковременно устойчивых состояний. Обзор методов исследования с локальным нагревом показывает в подавляющем числе случаев использование малых возмущающих воздействий и их многократное повторение с целью накопления и фильтрации данных. Значение температуры опыта обычно задается внешними нагревателями или холодильниками и изменяется медленно. В качестве примера можно привести большинство модуляционных методов на проволочном зонде, лазерных методов с короткими импульсами. В Институте теплофизики УрО РАН для исследования кратковременно устойчивых состояний веществ разработаны и применяются методы с интенсивным нагревом тонкого проволочного зонда и со сбросом давления в нагретой камере. При исследовании перегретых таким образом систем большое значение приобретает фактор времени измерения. Приближение к «границе достижимого перегрева» влечет сокращение времени возможного пребывания системы в перегретом состоянии и накладывает ограничение на способы замера свойств этого состояния. Соответственно нами развиваются методы быстродействующих локальных измерений при локальном импульсном нагреве вещества. В рамках общего подхода используются две импульсные методики – проволочного зонда (термометра сопротивления) и оптического зонда (оптоволоконного световода), рис. 1. Выбор типа зонда и конкретной методики измерений осуществляется в соответствии с условиями задачи. Используемые проволочные зонды обеспечивают локальность измерений по длине от 3 мм, по толщине прогретого слоя от 1 мкм, чувствительность к изменениям температуры до 0,01 градуса и быстродействие до 1 мкс. Оптические зонды на основе одномодовых световодов имеют чувствительную площадку 9-10 мкм диаметром и около 1 мкм по толщине, соответственно используемой длины волны лазерного излучения 1-1,5 мкм.

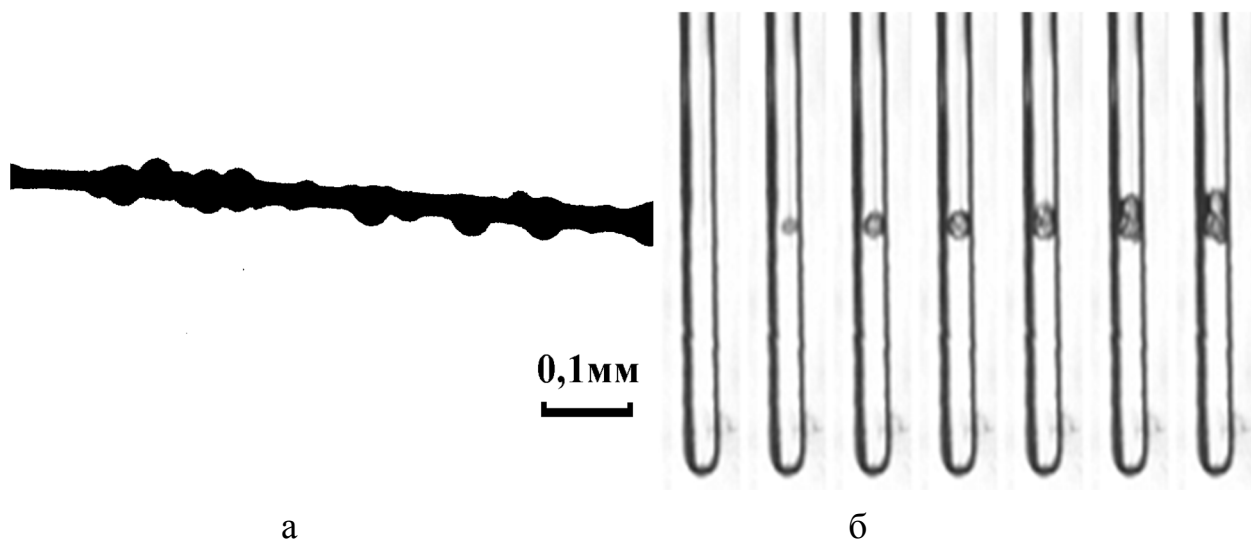


Рис. 1. Вскипание перегретой жидкости на поверхности проволочного зонда (а – через 5 мкс) и на торце световода (б - съемка 6000 кадр/с) при действии импульсов тока и лазерного излучения

Техника быстродействующих измерений на проволочном зонде.

Малоинерционный проволочный нагреватель (и одновременно измерительное термосопротивление) позволяет нагревать тонкий прилегающий слой за десятки микросекунд с контролем температуры нагревателя. Малая инерция чувствительного элемента (около 1 мкс) обеспечивается за счет малого диаметра используемой проволоки (около 20 мкм). Интенсивность теплообмена с окружающей средой и фазовые изменения среды проявляются в изменении температуры зонда и, соответственно, его сопротивления. Для задания режима нагрева используются быстродействующие электронные ключи и управляемые генераторы тока. Регистрируются сигналы тока и напряжения зонда с помощью быстродействующих АЦП (ADC) с частотой выборки до 10 МГц [3-5]. Последующие компьютерные вычисления позволяют получить зависимость температуры зонда от времени и соотнести мощность тепловыделения с изменениями температуры для оценки свойств среды.

Техника быстродействующих измерений на оптическом зонде.

В измерениях на оптическом зонде используется зависимость интенсивности отраженного оптического излучения на торце световода, погруженного в жидкость, от плотности этой жидкости [6]. В перегретой жидкости продолжает выполняться закон расширения с увеличением температуры, что делает такой зонд чувствительным к локальным изменениям температуры. Отраженное излучение формируется в тонком слое жидкости вблизи торца световода порядка длины волны излучения. Для измерений используются одномодовые световоды и лазерные излучатели от

распространенной телекоммуникационной техники. Диаметр центральной жилы световода составляет 9-10 мкм, длина волны излучателя 1-1,5 мкм. Тепловая инерция будет определяться скоростью прогрева торца световода и для характерного слоя 1 мкм составит около 1 мкс. Изменения плотности жидкости при колебаниях давления или фазовых переходах отражаются с гораздо большей скоростью в наносекундном диапазоне при соответствующем быстродействии фотоприемного устройства. Для выделения отраженной компоненты излучения применяются световодные разветвители или циркуляторы. Более качественное выделение с меньшими потерями и с развязкой на уровне до 60 Дб обеспечивают циркуляторы. Наряду с измерительной функцией световодный зонд позволяет облучать прилегающий к торцу световода слой жидкости интенсивным излучением. Для генерации мощного излучения применяют оптоволоконные эрбиевые усилители (EDFA).

Результаты

- сигналы о спонтанном вскипании жидкостей, линии достижимого перегрева и критические параметры, как естественное окончание этих линий;

Перегретые жидкости вскипают настолько быстро и интенсивно, что используется образное выражение «паровой взрыв». Поэтому изучение таких процессов требует проведения измерений с микро- и наносекундным разрешением. Основная характеристика перегретой жидкости выражается в значениях температуры так называемой «линии достижимого перегрева», на которой «время жизни» перегретой жидкости становится меньше разрешающей способности используемых приборов. Развитие быстродействующих методик расширяет наши знания о поведении жидкостей на «границе возможного» [1, 2].

- граница кратковременной термоустойчивости полимерных материалов в условиях мощного тепловыделения;

Проволочный зонд можно погрузить в полимеризующую жидкость. После затвердевания можно многократно нагревать зонд импульсами тока и получать повторяющиеся термограммы даже при перегреве проволоки выше границы квазистатического терморазрушения. Наши опыты показали наличие области кратковременной термоустойчивости при миллисекундных импульсах на сотни градусов превышающую квазистатическую область термостабильности полимеров [3]. Начало терморазрушения в импульсном режиме нагрева хорошо прослеживается по систематическому сдвигу термограмм нагрева зонда вследствие изменения теплоотвода с поверхности проволоки в вещество. Например, для метилметакрилата область кратковременной термоустойчивости простирается до 400-500°C в зависимости от режима импульсного нагрева.

- оценка теплофизических свойств вещества в широкой области изменения температуры по данным однократного импульсного опыта;

При импульсном нагреве проволоки в прилегающем слое вещества формируется нестационарное поле температуры. Можно построить численную модель теплообмена, связывающую тепловой поток с поверхности проволоки и распределение температуры в окружающей среде через теплофизические характеристики этой среды. Используя значения мощности нагрева и температуры проволоки, полученные в опыте, и подбирая параметры модели можно определить вероятные зависимости от температуры для теплопроводности и объемной теплоемкости вещества [4]. Например, на рис. 2 показан набор вероятных решений для теплопроводности кратковременно устойчивого метилметакрилата, полученных при импульсном нагреве проволоки выше температуры квазистатического терморазрушения.

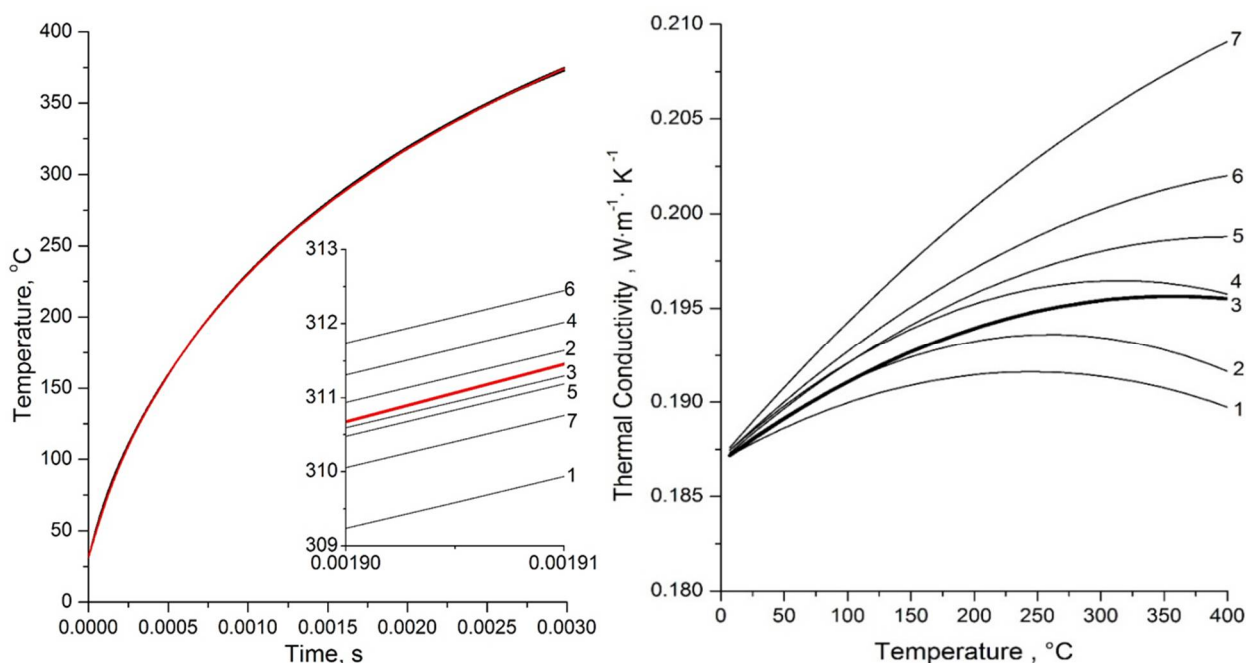


Рис. 2. Кривая нагрева проволочного зонда в полиметилметакрилате и расчетные подгоночные кривые (левый график), соответствующие различным температурным зависимостям теплофизических характеристик материала (например, теплопроводности на правом графике). Выделена рекомендуемая зависимость с номером три

- обнаружение микроколичеств влаги в промышленных нефтепродуктах;

При импульсном перегреве нефтепродуктов на проволочном зонде наблюдается эффект значительного влияния малых добавок влаги на температуру вскипания и теплообмен перед вскипанием [5], рис. 3. Разработан прибор с двухимпульсным нагревом проволочного зонда, позволяющий контролировать содержание влаги на уровне 10-100 г/т в режиме мониторинга в топливах и промышленных маслах, например, в бензине, цетане, трансформаторном, турбинном, моторном масле.

- световод – как быстродействующий датчик плотности перегретой жидкости;

Применение световода для измерения плотности перегретой жидкости позволило получить уникальные данные в кратковременных состояниях вблизи границы достижимого перегрева [6, 7].

Например, возникновение первого пузырька в перегретом гексане при температуре 170-180°C предваряется резким (5-10 мкс) ступенчатым изменением сигнала, соответствующим увеличению плотности около 1%, рис. 4. Далее это состояние устойчиво наблюдается во вскипающей жидкости в течении 1-2 мс до осушения световода. Сравнение сигналов от двух разнесенных световодов позволило установить, что область повышенной плотности расширяется из случайного места зарождения и распространяется на весь перегретый объем за время менее 100 мкс. Распространение происходит со скоростью около 300 м/с, похожей на звуковую, если экстраполировать известные данные.

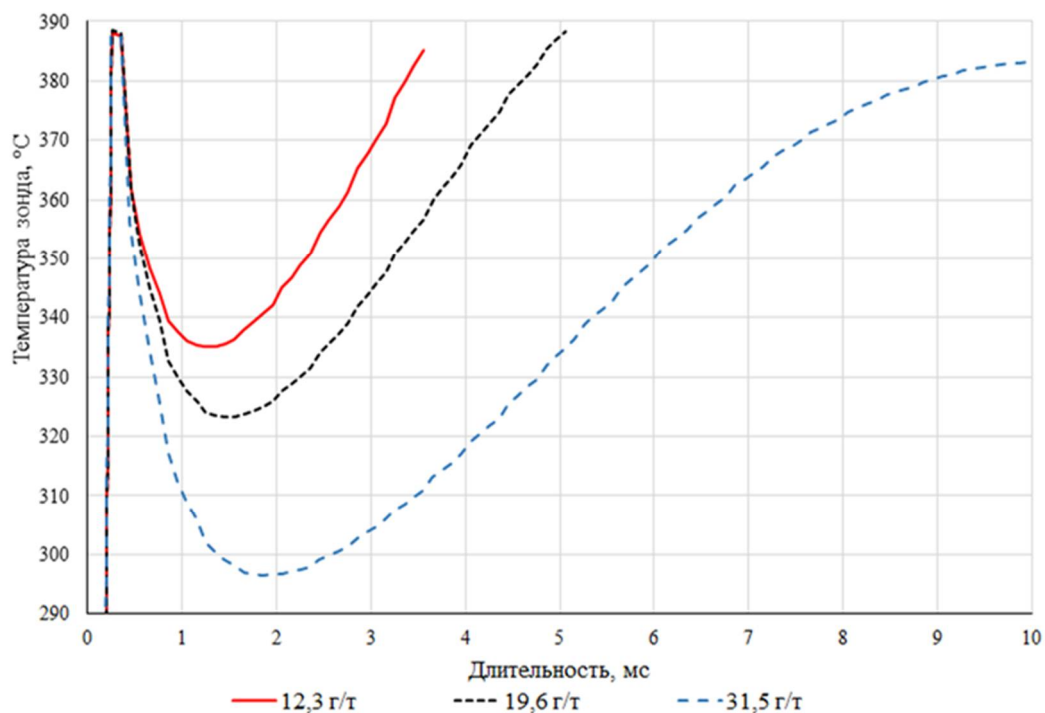


Рис. 3. Изменение длительности нагрева проволочного зонда на втором импульсе в зависимости от влажности трансформаторного масла в актуальном диапазоне 10-30 г/т. Значение тока первого импульса – 2,5А, второго импульса - 0,7А

- световод – как уникальный инструмент локализации инициирующего воздействия и регистрации быстропротекающих процессов парообразования.

Присоединение к световодному плотномеру лазерного импульсного источника позволило инициировать разрушение перегретого состояния в точке наблюдения, а именно – на торце световода, погруженного в перегретую

жидкость. Опыты неожиданно показали похожие результаты для различных длин волн, как в области «прозрачности», так и «непрозрачности» исследуемой жидкости.

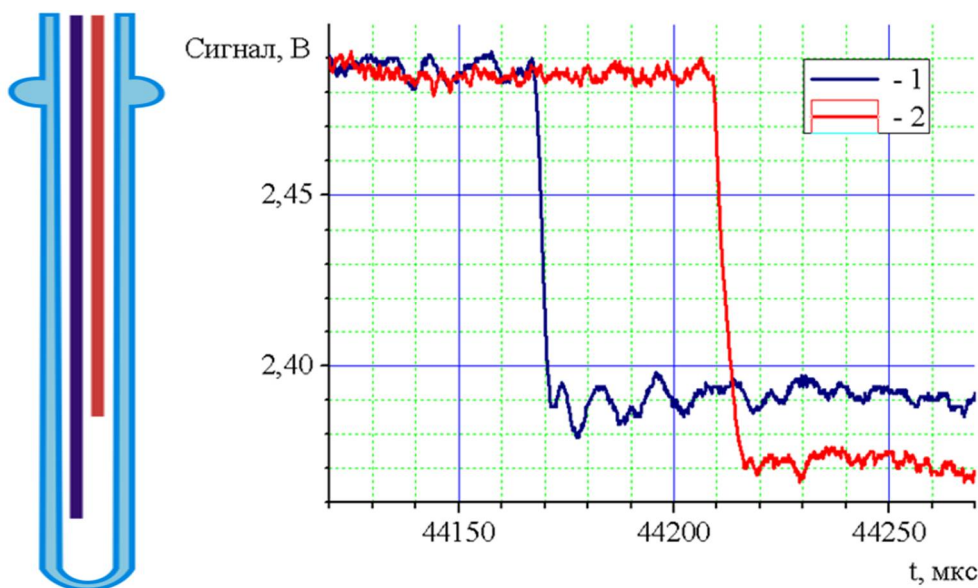


Рис. 4. Регистрация распространения скачка плотности в перегретой жидкости перед вскипанием по сигналам на разнесенных световодах

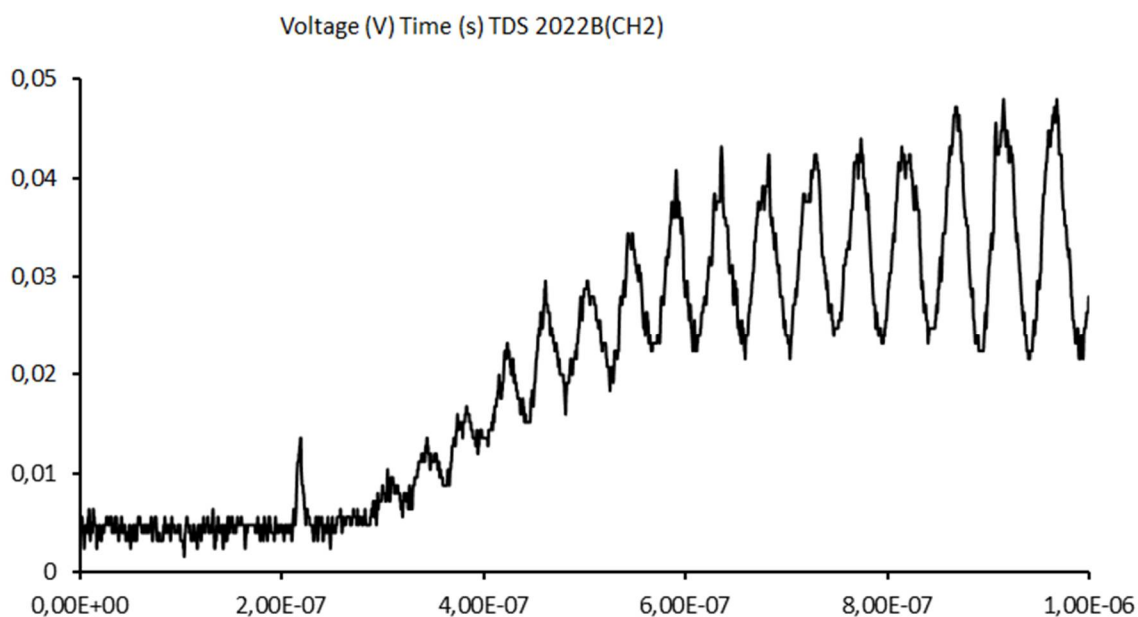


Рис. 5. Колебания оптического сигнала в резонаторе Фабри-Перо, образованного торцом световода и поверхностью паровой пленки при инициации вскипания перегретого пентана при температуре 135°C и давлении 2 атм. Регистрируется непрерывное излучение на длине волн 1570 нм. Первый импульс на графике показывает иницирующий импульс длительностью 5-10 нс на длине волн 1530 нм

Очевидно, от хорошо поглощаемого излучения можно было ожидать и более сильный эффект локального нагрева. Далее оказалось, что и длительность воздействия не влияет на начало парообразования. Основное влияние отмечено от интенсивности иницирующего излучения вплоть до наносекундной длительности импульса. Полученные результаты позволяют предположить нетепловой характер иницирующего воздействия для разрушения перегретого состояния, по крайней мере, для наших опытов с пентаном. Возможно, интенсивное электромагнитное излучение играет более важную роль в разрушении перегретой жидкости, чем считалось ранее. Интересные результаты получены в параллельных с инициацией измерениях на световодном плотномере-рефлектометре. В интервале времени 1 мкс после иницирующего воздействия наблюдались нарастающие синусоидальные колебания с частотой до 30 МГц (рис. 5) в перегретом до 135°C пентане.

Анализ условий опыта позволил предположить, что сигнал формируется в условиях роста паровой пленки на торце световода. Граница раздела жидкость-пар и торец световода образуют оптическую систему похожую на интерферометр Фабри-Перо с увеличивающимся зазором между отражающими поверхностями. Результаты получены на длине волны 1,57 мкм, что позволяет вычислить по частоте полученных колебаний с учетом показателя преломления максимальную скорость роста паровой пленки около 20 м/с. Полученная величина приблизительно соответствует термодинамическим расчетам, но впервые получена в эксперименте.

Список литературы:

1. Skripov P.V., Skripov A.P. (2010). The Phenomenon of Superheat of Liquids: in Memory of Vladimir P. Skripov // *International Journal of Thermophysics*, 31, P. 816–830.
2. Lipnyagov E.V., Gurashkin A.L., Starostin A.A., Skripov P.V. (2018). Going to Spontaneous Boiling-Up Onset // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 27 (3). – P. 307–318.
3. Starostin A.A., Puchinskis S.E., Efremov V.P., Skripov P.V. (2015). Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 2. Short-term thermal stability of polymethyl metacrylate // *Thermochimica Acta*, 609, P. 31–35.
4. Rutin S.B., Smotritskiy A.A., Starostin A.A., Okulovsky Yu.S., Skripov P.V. (2013). Heat Transfer under High-Power Heating of Liquids. 1. Experiment and Inverse Algorithm // *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 62, P. 135–141.
5. K.V. Lukynov, A.A. Starostin and P.V. Skripov. (2017). Heat transfer under high-power heating of liquids. 4. The effect of water admixtures on the heat transfer in superheated hydrocarbons // *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 106, P. 657–665.

6. A.L. Gurashkin, A.A. Starostin, A.A. Uimin, A.D. Yampol'skiy, G.V. Ermakov, and P.V. Skripov (2013). Experimental Determination of Superheated Liquid Density by the Optical Fiber Method // Journal of Engineering Thermophysics, 22(3), P. 194–202.

7. Gurashkin A.L., Starostin A.A., Ermakov G.V., Skripov P.V. (2012). High speed optical investigations of a character of boiling-up onset // J. Chemical Physics, 136, 021102.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ТЕПЛООБМЕНА ПУТЕМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Пилипенко Н.В., Халявин А.М.

Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

DETERMINATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SUBSTANCES AND THE RESTORATION OF THE BOUNDARY CONDITIONS OF THE HEAT EXCHANGE BY SOLVING THE INVERSE TASKS OF HEAT CONDUCTION

Pilipenko N.V., Khalyavin A.M.

ITMO University

49, Kronverkskiy pr., 197101, St. Petersburg

В данной работе представлены результаты исследований, полученные авторами за последние два года и направленные на установление границ применения метода решения комбинированный обратной задачи теплопроводности по определению из одного эксперимента, как граничных условий, так и теплопроводности объекта исследований.

Ключевые слова: обратная задача теплопроводности, математическая модель, теплофизические свойства.

This paper presents the results of research obtained by the authors over the past two years and aimed at establishing the limits of applying the combined inverse heat conduction solution method to determine from one experiment both the boundary conditions and the thermal conductivity of the object of study.

Keywords: inverse heat conduction problem, mathematical model, thermophysical properties.

Тепловой режим различных тел при взаимодействии с окружающей их средой зависит от теплофизических характеристик материалов (ТФХ). Особенно это проявляется при высоких температурах и нестационарном характере воздействия, в частности, при определении параметров тепловой защиты летательных аппаратов, теплообмена в псевдокипящих слоях, обжиге дисперсных материалов и др. В таких случаях в качестве информации о ТФХ используются справочные данные. Однако для новых материалов, многокомпонентных сложных сплавов, ряда керамик, композитов и др. значения ТФХ известны с некоторой неопределенностью, которая порой существенно влияет на неопределенность восстановления граничных условий

теплообмена, нестационарного теплового потока и коэффициентов теплообмена.

Ниже рассмотрен способ восстановления граничных условий теплообмена и уточнения ТФХ, в частности, теплопроводности объекта исследования, методом постановки и решения комбинированных обратных задач теплопроводности (ОЗТ), в которых ставится задача одновременного решения граничной и коэффициентной ОЗТ. Другими словами, в процессе исследования одновременно восстанавливается (определяется) неизвестный нестационарный тепловой поток, поглощённый телом, и уточняется теплопроводность этого тела.

Как известно, ОЗТ являются некорректно поставленными задачами математической физики и делятся на параметрические (восстанавливаются граничные условия), коэффициентные (определяются свойства материалов) и комбинированные (восстанавливается переменный во времени тепловой поток и уточняются теплофизические свойства). Решения указанных задач связано с рядом трудностей, а именно, выбором метода решения, неопределенностью полученных результатов, доверительной областью определения параметров теплообмена и др. Как правило, для получения необходимой информации используются различного типа преобразователи нестационарного теплового потока и температуры.

На рисунке 1 представлены модели преобразователей нестационарного теплового потока (ПТП), которые позволяют описать процессы теплопереноса практически во всех, известных нам, датчиках.

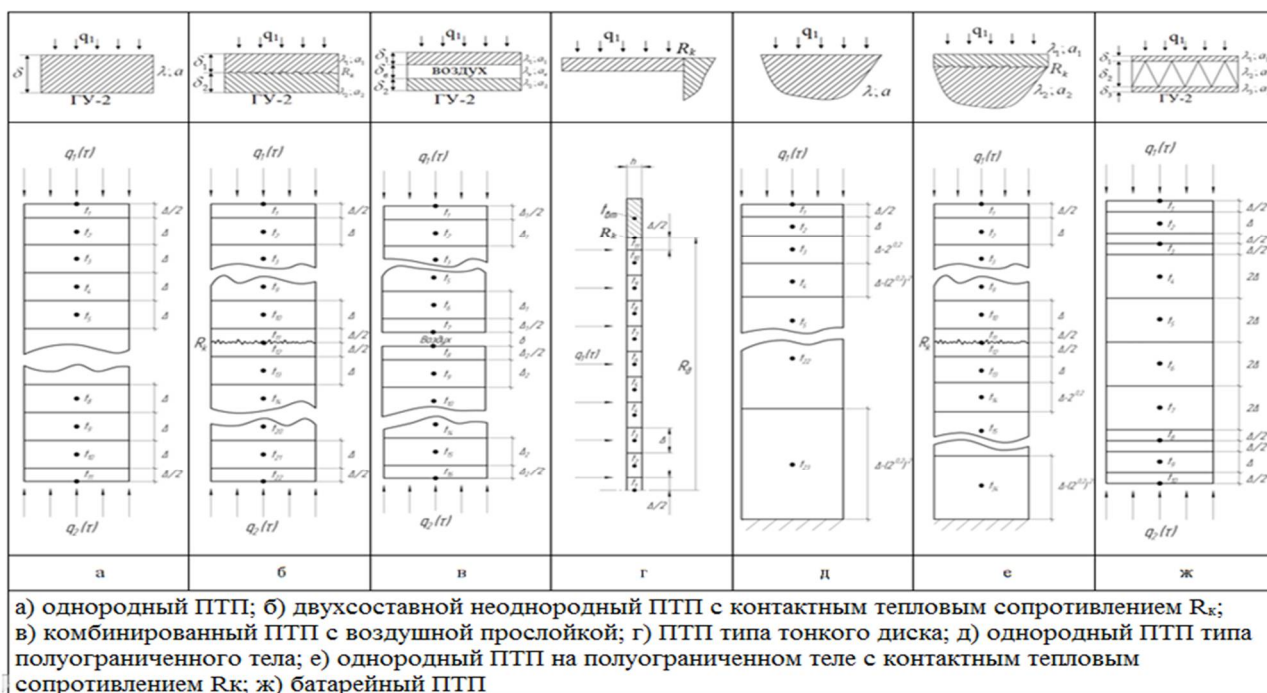


Рис. 1. Модели преобразователей нестационарного теплового потока

Для решения ОЗТ необходимо построить дифференциально-разностную модель (ДРМ) ПТП. В данном случае рассмотрим построение ДРМ однородного ПТП. Что бы построить ДРМ, мы должны разбить его по высоте на n блоков со среднеобъемными температурами $t_1, t_2, \dots, t_i, \dots, t_n$. Вектор состояния объекта (ПТП) $\mathbf{T}(\tau) = [t_i(\tau)]_{i=1}^n$ состоит из температуры блоков t_n .

А толщину двух граничных блоков удобнее взять равными $\frac{\Delta}{2}$, тогда их средние температуры t_1 и t_n мы будем относить к торцевым поверхностям. Для каждого отдельного блока составляем уравнение теплового баланса.

Теплоперенос в ПТП разного вида можно описать системой обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка относительно составляющих t_i вектора состояния $\vec{T}(\tau)$, которая, в векторно-матричной форме, принимает вид [3, с. 540]:

$$\frac{d}{d\tau} \mathbf{T}(\tau) = F \cdot \mathbf{T}(\tau) + G \cdot \mathbf{U}(\tau) \quad (1)$$

здесь $\vec{U}(\tau)$ и $\vec{T}(\tau)$ – векторы управления и состояния, G и F – матрицы управления и обратных связей.

$$\mathbf{T}(\tau) = \begin{pmatrix} t_1(\tau) \\ \vdots \\ t_n(\tau) \end{pmatrix}_{(n \times 1)} \quad \mathbf{U}(\tau) = \begin{pmatrix} q_1(\tau) \\ q_2(\tau) \end{pmatrix}_{(2 \times 1)}$$

$$G = \begin{pmatrix} \frac{2}{c\rho\Delta} & 0 \\ 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{c\rho\Delta} \end{pmatrix} \quad F = \begin{pmatrix} -2b & 2b & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ b & -2b & b & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & b & -2b & b \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 2b & -2b \end{pmatrix}_{(n \times n)} \quad (2)$$

Информацию о величинах и характере неопределенностей в измерениях можно получить из представленной математической модели измерений ПТП:

$$\mathbf{Y}_k = H\mathbf{T}_k + \varepsilon_k \quad (3)$$

где \mathbf{Y}_k и ε_k – векторы измерений и погрешностей в измерениях; H – матрица измерений.

Таким образом, полная математическая модель ПТП различных видов как динамической теплотемпературной измерительной системы состоит из моделей теплопереноса и измерений.

Для определения искомых параметров решается ОЗТ. Так же принимается

допущение, что известен характер изменения $q(\tau)$, с помощью которого можно с требуемой точностью выполнить кусочно – линейную аппроксимацию на всем интервале его изменения $\overline{0, \tau_N}$ [1, с. 12]:

$$q(\tau) = \sum_{j=1}^r q_j \varphi_j(\tau) \quad (4)$$

где $\varphi_j(\tau)$ – система базисных функций, q_j – априори неизвестные коэффициенты, которые объединяются в вектор искомых параметров $\mathbf{Q} = [q_1 \ \dots \ q_r]^T$ (T – знак транспонирования). В качестве базисной функции используются В – сплайны 1-го порядка. Такую аппроксимацию $q(\tau)$ называют параметризацией ОЗТ. Тогда задача восстановления $q(\tau)$ сводится к параметрической идентификации ДРМ теплопереноса в объекте – последовательному получению оптимальных оценок $\hat{\mathbf{Q}}_{z,l}$ вектора искомых параметров \mathbf{Q}_z .

Оптимальные оценки $\hat{\mathbf{Q}}_{z,l}$ вектора искомых параметров \mathbf{Q}_z получаются путём минимизации по \mathbf{Q}_z квадратичной функции невязки [2, с. 665]:

$$\Phi(\mathbf{Q}_z) = \sum_{k=1}^l (\mathbf{Y}_k - \hat{\mathbf{Y}}_k(\mathbf{Q}_z))^T \cdot R^{-1} \cdot (\mathbf{Y}_k - \hat{\mathbf{Y}}_k(\mathbf{Q}_z)), \quad (5)$$

где $\hat{\mathbf{Y}}_k(\mathbf{Q}_z)$ – аналог вектора измерений \mathbf{Y}_k , рассчитываемый по ДРМ теплопереноса для различных значений искомых параметров \mathbf{Q}_z , который называется модельным вектором измерений; R – ковариационная матрица вектора случайных погрешностей $\boldsymbol{\varepsilon}_k$ в измерениях температур.

Для получения оптимальных оценок \mathbf{Q}_{k+1} вектора \mathbf{Q} в $(k+1)$ -й момент времени используется ФК по искомым параметрам [1]:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{k+1} &= \hat{\mathbf{Q}}_k + K_{k+1} [\mathbf{Y}_{k+1} - \hat{\mathbf{Y}}_{k+1}(\hat{\mathbf{Q}}_k)], \\ K_{k+1} &= P_k H_k^T (H_k P_k H_k^T + R)^{-1}, \\ P_{k+1} &= P_k - K_{k+1} H_k P_k, \end{aligned} \quad (6)$$

где P_k, P_{k+1} – ковариационные матрицы ошибок оценок параметров для моментов времени $\tau_k = k \cdot \Delta\tau$ и $\tau_{k+1} = (k+1)\Delta\tau$; H_k – матрица коэффициентов чувствительности измеряемой температуры к изменению искомых параметров в момент времени τ_{k+1} ; K_k – весовая матрица.

Для реализации предложенного метода восстановления входящего в объект теплового потока и уточнения теплопроводности был разработан, протестирован и внедрен в практику нестационарной теплотометрии программный комплекс «Heat Identification». В данной программе решается прямая и обратная задача теплопроводности.

На данный момент было проведено моделирование восстановления теплового потока и уточнения теплопроводности материала. В качестве образца было взято стекло с толщиной $\delta = 3 \cdot 10^{-3}$ м и теплопроводностью $\lambda = 0,76$ Вт/м·К. Плотность же теплового потока задавалась по линейному закону. Начальные оценки принимались 0,5 от заданных значений плотности теплового потока и теплопроводности. В данном моделировании был взят ПТП батарейного типа (рисунок 1, ж). Результаты приведены ниже (рисунок 2).

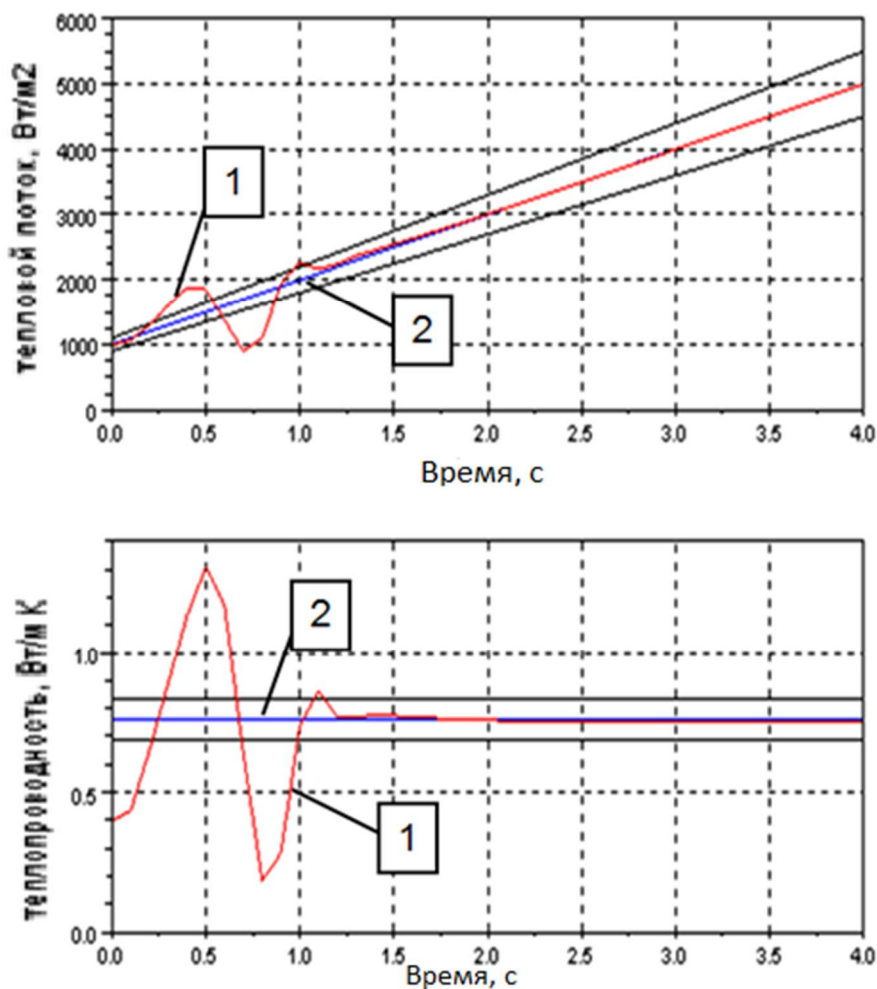


Рис. 2. Результаты моделирования

Список литературы:

1. Пилипенко Н.В. Применение фильтра Калмана в нестационарной теплометрии. Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2017. – 36 с.
2. Пилипенко Н.В. Неопределенность восстановления нестационарного теплового потока путем параметрической идентификации дифференциально-разностной модели теплопереноса. Изв. вузов. Приборостроение. 2017. Т. 60, №7. С. 664 – 671.

3. Пилипенко Н.В. Восстановления нестационарных тепловых потоков на основе решения обратных задач теплопроводности. Изв. вузов. Приборостроение. 2017. Т. 60, С. 540–544.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗШИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Алексеев Р.З.¹, д.т.н. Иванов В.А.², к.т.н. Большев К.Н.², Алексеев Ю.Р.³

¹ Якутский научный центр комплексных медицинских проблем
677010, г. Якутск, Сергеляхское шоссе, д. 4

² ФГБУН Институт физико-технических проблем Севера
им. В.П. Ларионова СО РАН
677890, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1

³ Республиканская больница №2 РЦЭМП
677005, г. Якутск, ул. П. Алексеева, д. 83«А»

TEMPERATURE MEASUREMENT FROZEN BIOLOGICAL OBJECTS

Alekseev R.Z.¹, grand ph.d. Ivanov V.A.², ph.d. Bolshev K.N.², Alekseev Y.R.³

¹ Yakut Science Centre of complex medical problems
4, Sergelyakhskoe highway, 677019, Yakutsk

² The Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS
1, Oktyabr'skaya str., 677890, Yakutsk

³ Republican hospital №2
83"A", str. P. Alekseeva, 677005, Yakutsk

Якутия является самым холодным населенным регионом не только в России, но и в мире. При очень малой плотности и численности населения в Республике Саха ежегодно замерзают 180-200 человек. При этом механизм замерзания и влияние естественно низких температур на человека в Якутии очень отличаются от условий Москвы и средней полосы России. В результате натурно выявлены закономерности неоднородности температуры в зависимости от области тела. Обоснована необходимость разработки специализированного как контактного, так и безконтактного термометрического оборудования.

Ключевые слова: холодовая травма, термометрия, замерзание.

Yakutia is the coldest populated region, not only in Russia, but also in the world. With a very low density and population in the Republic of Sakha, 180-200 people freeze annually. At the same time, the freezing mechanism and the effect of naturally low temperatures on a person in Yakutia are very different from the conditions of Moscow and central Russia. As a result, regularities of temperature inhomogeneity depending on the area of the body were revealed. The necessity of

the development of specialized both contact and non-contact thermometric equipment is substantiated.

Keywords: cold injury, thermometry, freezing.

И.М. Сеченов (1829-1905) [7], русский физиолог и просветитель, писал: «Организм без внешней среды, поддерживающей его существование, невозможен, поэтому в научное определение организма должна входить и среда, влияющая на него. Одним из факторов внешнего мира, влияющим на организм человека является низкая температура окружающей среды. Россия в силу своего географического расположения является самой холодной страной в мире. Якутия в России является самым экстремально холодным регионом. Именно у нас находится полюс холода Северного полушария – городское поселение Верхоянск, где в феврале 1892 года была зарегистрирована минимальная температура воздуха минус 67,8°C [2]. На Крайнем Севере России (В Республике Саха) лета практически не бывает – девять месяцев в году снежные бураны. Нерпичья губа (Новосибирские острова) имеет среднюю годовую температуру воздуха -19°C, а средняя температура наиболее теплого месяца +2°C (август) [1]. Средняя температура наиболее холодного месяца минус 50°C (январь) Оймякон [4]. Годовая амплитуда средних месячных температур 66°C Верхоянск. Наивысшая температура минус 10°C нерпичья губа. Низшая температура минус 66,8°C Верхоянск.

Относительно большая распространенность гибели людей от воздействия холода в Якутии давно перестала быть сугубо судебно-медицинской проблемой, приобретая в настоящее время важную социально-экономическую составляющую. Служа неким мерилom социального благополучия наших граждан.

В мировой медицинской литературе нет источника, из которого можно было бы заимствовать эпидемиологическую характеристику холодовой смерти. У нас в России не проводится углубленный анализ смерти от воздействия холода. В Якутии ежегодно погибают от воздействия холода 180-200 человек, из них в г. Якутске 80-90. В Великобритании ежегодно от холодовой травмы гибнет около 300 человек [9, 11]. В Соединенных Штатах Америки ежегодно погибает в среднем 754 человека [10]. В Российской Федерации в среднем в год погибает 12041 человек. В Москве наименьшее число погибших от холодовой травмы 48 (1991), наибольшее число погибших 1261 в (2002) [8]. Из анализа видно, что как ошибочна та мысль, что случайная гибель людей от действия низкой температуры встречается исключительно в холодное время года. Так же не верно, утверждение, что жертвами холода являются только социально неадаптированные личности. Температура тела

человека, при которой наступает смерть, она непостоянна, и зависит от возраста, наличия сопутствующих заболеваний и многих других факторов [8].

Представления об однородном реагировании всего тела на термические раздражения поколебал И.П. Павлов в своей статье об иннервации поджелудочной железы еще в 1888 году, высказав мысль о различии в едином организме высших млекопитающих, гомойотермной и пойкилотермной составляющих. Он писал: «Можно с правом органы теплокровного животного делить на две группы: органы с постоянной температурой и органы с меняющейся температурой, спускающейся иногда гораздо ниже уровня внутренней. Не может не быть физиологической разницы между тканями внутренних полостей, которые представляют дневное температурное колебание самое большое в 1 градус, и тканями и органами кожи, температура которых может колебаться безнаказанно в пределах 10-20 и более градусов. Следовательно, теплокровное животное можно представить себе как бы состоящим из двух половин: собственно теплокровной и холоднокровной» [6].

Сегодня можно считать установленным, что тепловая схема тела человека состоит из «ядра» («гомойотермная сердцевина»), включающего в свой состав головной мозг, внутренние органы грудной и брюшной полостей, и «оболочки» («пойкилотермный поверхностный слой»), состоящий из кожи, подкожной основы и поверхностных мышц.

«Смертельная» температура может быть различной для разных людей. В качестве общей схемы можно принять следующую: снижение температуры до 25°C весьма опасно; до 20°C – влечет практически необратимые последствия; температура тела в прямой кишке, равную 17-20°C, можно считать безусловно смертельной [3]. По некоторым данным, смертельная величина гипотермии для человека составляет 22-25°C [Dill D., Forbes W., 1967., Цит. по: Петров И.Р., Гублер Е.В., 1961]. А.В. Орлов (1964) считает, что «при 24°C температуры тела у человека еще возможно оживление и что смерть от общего охлаждения становится неизбежной при температуре около 20°C» [5]. По нашим данным [12] при температуре внутри желудка 27°C специально закаленный пловец смог переплыть Берингов пролив.

Снижение температуры тела – один из основных характерных признаков последовательного развития холодовой травмы. Мы провели термометрию 26 замерзших при температуре наружного воздуха минус 40°C и ниже. Для данного исследования использовались следующие измерительные приборы: Для определения внутримышечной температуры – термопара игольчатая хромель-алюмель тип К. Диапазон температур от – 40 до 200°C. Для определения температуры в толстом кишечнике использовалось ректальная термопара хромель-алюмель тип К. Для измерения поверхностной температуры использовалось термопара наружного применения хромель-алюмель тип К.

Для измерения пищеводной температуры использовались термолоттеры [13] DS1922L-F5. Сопутствующий прибор для коммутации с термопарами NH506RA производства компании «Тесей». Двухканальный измеритель температуры NH506RA обладает следующими преимуществами:

- Измерение температур по двум независимым каналам.
- Разрешение 0,1 градус.
- Сохранение данных во встроенную память.
- Трехсекционный дисплей с подсветкой.
- Влаго и пылезащищенный корпус.

Прибор поставляется вместе с программным обеспечением и кабелем связи с компьютером.

Подключение термопреобразователей к прибору NH506RA осуществляется с помощью термопарных мини разъемов, соответствующих ASTM E1684. Прибор внесен в реестр средств измерений, сертификат № 31188. Расширенная неопределенность измерений не превышает значений, указанных в технических характеристиках. Точность данного прибора позволяет проводить поверку с неопределенностью, нормированной в методике МИ 3091-07.

При измерениях установлено:

- Температура в области стопы на глубине 2 см. минус 38-40°C.
- Температура в области средней трети бедра минус 30-32°C на глубине 5 см.
- В области ягодицы на глубине 10-12 см плюс 7°C±3.
- Внутри печени на глубине 5 см. плюс 10°C ±2.
- В области легких плюс 10°C±1.
- В области сердца плюс 10°C±0.5.
- В области лица на глубине 1.5см температура минус 32°C±0.8.
- В области черепа на глубине 10 см плюс 6°C±2.

Что говорит о возможности нахождения мозга в состоянии анабиоза. Таким образом, температура в «оболочке» минусовая, а область ядра плюсовая. Очень характерная картина защиты «ядра» от повреждающего действия холода. Замерзшие были доставлены через 12 часов или сутки после замерзания. Измерения проведены сразу при поступлении в морг. Для продолжения исследования и оживления замерзших, необходимы термометры измеряющие минусовую и низко положительные температуры на глубине 2-3 см и на глубине 10-12 см в головном мозге на расстоянии без контакта, или с контактом поверхности.

Список литературы:

1. Иванов Р.Н. Рекордно низкие температуры воздуха в Евразии. Вестник Якутского государственного университета. 2006. – Т.3. –№1. – С. 13–19.

2. Казарян П.Л. История Верхоянска. Российская академия наук. Сибирское отделение Якутский научный центр. Якутск. 2003. (2-е изд., доп.).
3. Майстрах Е.В., Шейнис В.Н. Патогенез и клиника замерзания // Методическое пособие для врачей-курсантов. – Л., 1967. – 32 с.
4. Мещеранская А.В., Голод М.П. К вопросу о полюсе холода в северном полушарии. Метеорология и гидрология. 2006. № 10. С. 54–59.
5. Орлов А.В. Общее охлаждение и его неотложная терапия (практическое пособие для врачей). – Издание санитарного отдела Норильского комбината, 1946. – 37 с.
6. Павлов И.П. Иннервация поджелудочной железы. // Полное собрание сочинений. – М.– Л.: издательство АН СССР. 1951. т. II. кн. 1. – с. 128.
7. Сеченов И.М. Две заключительные лекции о значении так называемых растительных актов в животной жизни // Медицинский вестник (еженедельная газета) 1861, № 26 и 28, с. 237–242, 253–258.
8. Шигеев В.Б., Шигеев С.В. Очерки о холодовой травме. – М.: типография «August Borg», 2016. – 528 с.
9. Gautam P., Ghosh S., Mandal A., Vargas E. Hypothermia in the elderly: sociomedical characteristics and outcome of 86 patients // Public Health, 1989, 103 (1), p. 15–22.
10. Morbidity and Mortality Weekly Report – 1933, 1995, 1997, 2002, 2015.
11. Woodhouse P., Keatinge W.R., Coleshaw S.R. Factors associated with hypothermia in patients admitted to a group of inner city hospitals // Lancet, 1989, 18 (2), P. 1201–1205.
12. M. P. Lebedev, K.N. Bolshev, V.A. Ivanov, M.I. Tomsy, A.S. Andreev. Monitoring of the swimmers' body temperature during a swim across the Bering strait. Yakut medical journal, 2017, №1 (57), С. 51–53. Russian acad sciences, Siberian branch, S p c u i g g m s b r a s, 3 akademika Koptyga prospekt, Novosibirsk, Russia, 630090.
13. K.N. Bolshev, V.A. Ivanov, A.A. Stepanov, A.S. Andreev. Development of a Termometric Glove for Monitoring the Limbs of a Person Who Has Received Cold Trauma. Technical Physics, 2018, Vol. 63, No. 10, pp. 1427–1429. Pleiaded Publishing, Ltd., 2018.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ 5000 К И ВЫШЕ

Ходунков В.П.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

ABOUT THE POSSIBILITY OF REPRODUCTION AND MEASUREMENT OF THERMODYNAMIC TEMPERATURE 5000 K AND ABOVE

Khodunkov V.P.

D.I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM)

19, Moskovsky pr., 190005, St. Petersburg

Проанализирована реализуемость воспроизведения и измерения термодинамической температуры выше 5000 К с эталонной точностью в целях обеспечения единства температурных измерений. Приведен анализ современных возможностей температурной метрологии, на основании положений квантовой теплофизики показана возможность воспроизведения температуры до значений 10 000 К. Представлены теоретическое обоснование метода воспроизведения, этапы и схема его реализации, даны требуемые характеристики аппаратного комплекса.

Ключевые слова: термодинамическая температура, метрология.

The feasibility of reproducing and measuring the thermodynamic temperature above 5000 K with reference accuracy is analyzed in order to ensure the uniformity of temperature measurements. An analysis of the current capabilities of temperature metrology is given, based on the provisions of quantum thermal physics, the possibility of reproducing temperatures up to 10,000 K is shown. The theoretical rationale for the reproduction method, stages and scheme for its implementation are presented, and the required characteristics of the hardware complex are given.

Keywords: thermodynamic temperature, metrology.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение новых высокотемпературных технологий, сложных техногенных объектов с экстремальными условиями эксплуатации неразрывно связаны с одной из их основных характеристик - термодинамической температурой. При этом, в ближайшие годы прогнозируется востребованность температурного контроля на уровне 5000 К, 10000 К и выше [1].

На сегодня достигнутый уровень развития современной эталонной радиационной термометрии обеспечивает верхний предел воспроизводимой

температуры, равный 3473 К [2]. Соответственно, средства измерения температуры калибруются и применяются только до данной температуры. Данное ограничение обусловлено техническими возможностями инфракрасных излучателей - моделей абсолютного черного тела (МАЧТ), применяемых в эталонной радиационной термометрии для воспроизведения и передачи единицы термодинамической температуры. Традиционно в МАЧТ в качестве рабочего материала используется графит [3], температура тройной точки которого, по разным оценкам, составляет около 4226 К [4]. Выше данной температуры создание эталонного инфракрасного излучателя на сегодня просто невозможно. Из-за этого средства измерения высоких температур - радиационные термометры, пирометры различных типов и наименований могут быть откалиброваны только до температуры 3474 К, выше которой возможна лишь экстраполяция калибровочной зависимости, которая, как известно, приводит к увеличению неопределенности измерений. Из всех известных пирометрических средств измерений лишь единицы пригодны для измерения высоких температур, например - пирометр формирования ИК-изображения M9100 Provision (ЗАО "МП Диагност"), обеспечивающий измерение температуры до 4273 К и несколько других моделей [5]. Как общепринято в метрологии, калибровка высокотемпературных пирометров осуществляется по температуре фазовых переходов эвтектических смесей типа металл-углерод, например, таких как рений-углерод ($T=2747$ К) и осмий-углерод ($T=3005$ К) и др. При воспроизведении указанных фазовых переходов сложно реализовать процесс требуемой длительности, - достигаемые длительности составляют порядка нескольких минут, а их стабильность недостаточно высока. Это снижает точность калибровки и делает еще более актуальной проблему поиска новых технических решений для воспроизведения и измерения высоких температур с эталонной точностью.

Таким образом, на сегодняшний день, при температурах выше 5000 К экстраполяция калибровочной характеристики либо приводит к значительным неопределенностям и не обеспечивает получение достоверной информации о температурном режиме того или иного объекта, процесса, либо вообще не позволяет выполнить требуемые температурные измерения.

Поэтому возникает вполне закономерный вопрос: воспроизведение и измерение температуры 5000 К и выше с эталонной точностью - миф или реальность? Проанализируем проблему.

Суть обозначенной проблемы воспроизведения термодинамической температуры с эталонной точностью выше 3474 К заключается в отсутствии высокостабильного источника инфракрасного излучения и приемника, способного воспринимать и точно регистрировать данное излучение. Можно ли решить эту проблему? Оказывается – да, докажем это.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Действительно, необходимо признать, что для области высоких температур (5000 К и выше) невозможно известными методами создать традиционный эталонный источник, в котором излучение исходит от нагретого абсолютно черного тела. Причина тому - отсутствие материалов, работоспособных при таких сверхвысоких температурах. Казалось бы, решить эту проблему невозможно. Однако, путь решения имеется - он заключается в использовании в качестве инфракрасного источника некоего устройства или комплекса, выполняющего все необходимые функции, но не являющимся нагретым телом, т.е. – в использовании имитатора инфракрасного излучателя. Что может представлять из себя такой имитатор? Для поиска ответа на поставленный вопрос используем следующие рассуждения.

В рассматриваемой проблеме воспроизведения сверхвысокой термодинамической температуры и построении температурной шкалы главная роль отводится радиометрической системе, в традиционном исполнении которой ее основными компонентами являются источник и приемник излучения — либо абсолютный криогенный радиометр (АКР) [6], либо радиационный термометр, либо, как предлагается рядом исследователей, предсказуемый квантовый эффективный детектор (ПКЭД) [7] с известной (априорно предсказанной) спектральной чувствительностью. В упрощенном виде схематическая структура такой радиометрической системы может быть представлена в виде, показанном на рис. 1.

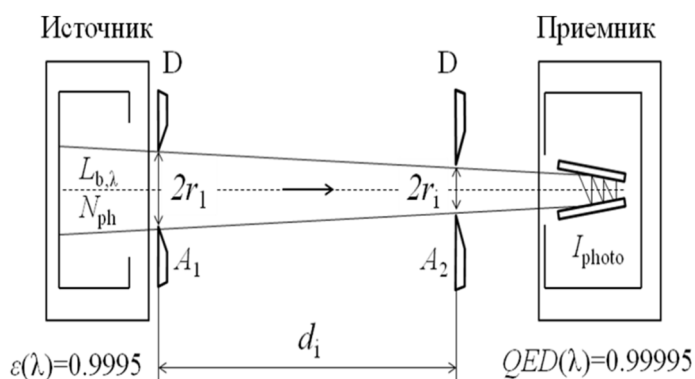


Рис. 1. Структурная схема радиометрической системы для воспроизведения термодинамической температуры

Физическая основа, на которой строится процесс воспроизведения температуры, заключается в способности любой материи (тела), обладающей температурой выше абсолютного нуля, излучать электромагнитную энергию. Как известно, согласно квантовой теории Планка спектральная мощность потока P_ν данного излучения может быть выражена двумя способами.

В первом способе — через спектральную плотность энергетической яркости тела:

$$P_b = L_{b,\lambda} \lambda A_1, \quad (1)$$

где A_1 — площадь апертуры излучающей поверхности тела, м²; λ — длина волны, м; $L_{b,\lambda}(\lambda, T)$ — спектральная энергетическая яркость поверхности тела, Вт/м³, причем, она равна:

- для монохроматического излучения [8]:

$$L_{b,\lambda}(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) L_{\text{ВВ}}(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(C_2/\lambda T) - 1}, \quad (2)$$

где $\varepsilon(\lambda, T)$ — спектральная излучательная способность тела, $L_{\text{ВВ}}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \exp(C_2/\lambda T) - 1}$ — спектральная энергетическая яркость идеального абсолютно черного тела, Вт/м³,

$C_1 = 3,74177118 \cdot 10^{-16}$ — первый коэффициент в законе Планка, Вт м², $C_2 = 1,4387752 (25) \cdot 10^{-2}$ — второй коэффициент в законе Планка, м К, T — термодинамическая температура тела, К.

- для полихроматического излучения:

$$\overline{L_{b,\lambda}}(\lambda_1 \div \lambda_2, T) = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_e(\lambda, T) d\lambda = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\varepsilon(\lambda, T) C_1 d\lambda}{\lambda^5 \exp(C_2/\lambda T) - 1}, \quad (3)$$

где $\overline{L_{b,\lambda}}(\lambda_1 \div \lambda_2, T)$ — среднее интегральное значение спектральной энергетической яркости по рассматриваемой полосе частот, $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ — полоса длин волн.

Из данных соотношений следует связь термодинамической температуры излучающего объекта с поверхностной плотностью потока излучения (теплового потока), которая выражается соотношением:

- для монохроматического излучения:

$$q_e(\lambda, T) = P_b / A_1 = \varepsilon(\lambda, T) L_{\text{ВВ}}(\lambda, T) \lambda = \frac{\varepsilon(\lambda, T) C_1}{\lambda^4 \exp(C_2/\lambda T) - 1},$$

- для полихроматического излучения:

$$\overline{q_e}(\lambda_1 \div \lambda_2, T) = P_b / A_1 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_e(\lambda, T) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\varepsilon(\lambda, T) C_1 d\lambda}{\lambda^5 \exp(C_2/\lambda T) - 1},$$

где $\overline{q_e}(\lambda_1 \div \lambda_2, T)$ — среднее интегральное значение поверхностной плотности потока излучения по рассматриваемой полосе частот, Вт/м².

Во втором способе — через количество фотонов, излучаемых телом в единицу времени, и энергию фотона:

- для монохроматического излучения:

$$P_b = N_{\text{ph}} hc / \lambda, \quad (4)$$

- для полихроматического излучения:

$$P_b = hc \sum_{i=1}^N N_{\text{phi}} / \lambda_i,$$

где N_{ph} — количество фотонов, излучаемых за единицу времени с поверхности A_1 , фотон/с; комплекс hc/λ — энергия одного фотона, Дж, $h = (6,6260755 \pm 0,00023) \times 10^{-34}$ — постоянная Планка, Дж с; $c = 2,99792458 \times 10^8$ — скорость света в вакууме, м/с.

Соотношение (1) может быть использовано при измерении (воспроизведении) термодинамической температуры с помощью абсолютного криогенного радиометра, в принцип действия которого положено преобразование энергии падающего фотона в энергию фонона, т.е. - электромагнитной волны в звуковую волну, в результате которого, согласно квантовой теории теплоемкости Эйнштейна, изменяется (увеличивается) теплоемкость тела, воспринимающего падающее излучение. Изменение теплоемкости тела (приемного элемента АКР) вызывает увеличение его температуры, которое измеряется на основе принципа электрического замещения мощности. При данном способе воспроизведения термодинамической температуры ее основная расчетная формула находится из соотношения, связывающего измеренную по методу электрического замещения мощность падающего на приемник АКР излучения P_{in} со спектральной плотностью энергетической яркости тела $L_{b,\lambda}$:

$$P_{in} = I_{CR} / S_{CR}(\lambda) = L_{b,\lambda} \lambda A_1 F_{A1-A2} \varepsilon_{CR}(\lambda, T) \eta_{OS}(\lambda), \quad (5)$$

где I_{CR} — ток электрического замещения криогенного радиометра АКР, А; $S_{CR}(\lambda)$ — спектральная чувствительность АКР, А/Вт; F_{A1-A2} — конфигурационный фактор оптической системы измерения (рис. 1); $\varepsilon_{CR}(\lambda, T) \approx 0,9999$ — спектральный коэффициент поглощения излучения приемного элемента АКР [5, 8]; $\eta_{OS}(\lambda)$ — коэффициент пропускания монохроматического излучения оптической системой. Конфигурационный фактор F_{A1-A2} по своей физической сути определяет закономерность уменьшения плотности энергии с увеличением расстояния от источника излучения, находится как отношение 2-х телесных углов, вписанных внутрь входной и выходной апертур оптической системы, и определяется их геометрическими параметрами: радиусами и расстоянием между ними:

$$F_{A1-A2} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(r_1^2 + r_2^2 + d^2) - \sqrt{(r_1^2 + r_2^2 + d^2)^2 - 4r_1^2 r_2^2}}{r_1^2} \right\}$$

Соотношение (1) также может быть использовано при измерении (воспроизведении) термодинамической температуры с помощью приемника излучения - квантового детектора, у которого энергия падающих фотонов преобразуется в электрический заряд, в результате чего происходит генерация свободных носителей электрического заряда, которая регистрируется в виде фототока.

Получим соотношение, связывающее термодинамическую температуру и регистрируемый фототок квантового детектора (для монохроматического излучения).

Регистрируемая мощность P_{in} падающего на фотодетектор монохроматического излучения равна:

$$P_{in} = P_b F_{A1-A2} \eta_{OS}(\lambda) QED = N_{ph} F_{A1-A2} \eta_{OS}(\lambda) QED hc / \lambda, \quad (6)$$

где QED — квантовая эффективность фотодетектора. Искусственно умножим правую часть соотношения (6) на e/e ($e = 1,602176462(65) \times 10^{-19}$ Кл — элементарный заряд), получаем

$$P_{in} = N_{ph} e F_{A1-A2} \eta_{OS}(\lambda) QED hc / \lambda e,$$

В данном соотношении выделим два комплекса, которые обозначим I_{photo} и $S_D^*(\lambda)$:

$$I_{photo} = N_{ph} e F_{A1-A2} \eta_{OS}(\lambda) QED \quad \text{и} \quad S_D^*(\lambda)^{-1} = hc / \lambda e, \quad (7)$$

где I_{photo} — фототок реального фотодиода, А; $S_D^*(\lambda)$ — спектральная чувствительность идеального фотодетектора, обладающего $QED=1,0$; комплекс $N_{ph} F_{A1-A2} \eta_{OS}(\lambda) QED = N_{ph}^{in}$ — количество фотонов, падающих на поверхность фотодетектора за единицу времени.

Выразив из соотношения (7) параметр N_{ph} и подставив его в соотношение (3) получаем соотношение для мощности потока излучения тела:

$$P_b = N_{ph} hc / \lambda = I_{photo} hc / (\lambda e F_{A1-A2} \eta_{OS}(\lambda) QED). \quad (8)$$

Решая данное уравнение совместно с (1) и (2) относительно термодинамической температуры T получаем искомое соотношение:

$$T = \frac{C_2}{\lambda \cdot \ln \left(1 + \frac{2\pi \cdot c \cdot e \cdot QED \cdot \eta_{OS} \cdot A_1 \cdot F_{A1-A2}}{\lambda^3 \cdot I_{photo}} \right)},$$

которое, с учетом значений физических констант c , e , C_2 , принимает вид:

$$T = \frac{1.4387752 \cdot 10^{-2}}{\lambda \cdot \ln \left(1 + 3.017942 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{QED \cdot \eta_{OS} \cdot A_1 \cdot F_{A1-A2}}{\lambda^3 \cdot I_{photo}} \right)}.$$

Таким образом, совокупность уравнений (1), (2) и (8) физически означает, что мощность, измеренная квантовым детектором, эквивалентна мощности, падающей на приемник от Ламбертова излучателя на той же длине волны в заданном телесном угле и направлении визирования, или иначе — регистрируемый фототок квантового детектора является мерой спектральной энергетической яркости монохроматического излучения и, в конечном счете, — мерой искомой термодинамической температуры. Аналогичные, но более сложные соотношения, можно получить и для полихроматического излучения, но ввиду их объемистости в данной статье не приводятся.

Но АКР и квантовый детектор могут успешно регистрировать излучение не только от нагретого тела, но и от другого источника, например - лазера. В этом случае справедливы все приведенные выше соотношения, но только температура, как физическая величина, в данном случае будет являться величиной виртуальной. Действительно, из соотношения для спектральной энергетической яркости объекта явно не следует, что излучающий объект должен быть обязательно нагрет. Из него следует только то, что от поверхности объекта в выбранном спектральном диапазоне или на выбранной длине волны излучается определенный поток энергии, и что данному потоку энергии приписывается, или ставится в соответствие, определенная термодинамическая температура. Но, к примеру, лазер или ксеноновая лампа излучают мощный поток энергии, а при этом фактическая температура активного элемента лазера или электродов лампы не достигает 5000 К. С точки зрения квантовой теории суммарная энергия квантов, излученных с поверхности того или иного тела, напрямую характеризует термодинамическое состояние системы. В случае лазера – термодинамическое состояние частиц атомной системы, образующей активный элемент лазера. Поэтому вполне резонно принять, что закон Планка применим и к лазерному излучению, но в этом случае термодинамическая температура, соответствующая энергии лазерного излучения, как уже было сказано, представляет собой виртуальную величину.

Из представленных рассуждений следует, что сгенерировав и точно измерив монохроматическое или полихроматическое излучение с заданной поверхностной плотностью потока, ему в соответствие можно поставить строго определенную термодинамическую температуру. При этом в качестве генератора искомого излучения не обязательно должно быть нагретое тело. Для этой цели можно успешно применить, например, лазеры или светоизлучающие диоды.

Именно по такому пути в последние годы идут зарубежные метрологические институты, используя в качестве источника излучения лазер, ксеноновую лампу или светодиод [9, 10, 11, 12]. Необходимо отметить, что зарубежные метрологи-исследователи получают очень достойные результаты [13], но в то же время в своих исследованиях ограничиваются верхним температурным пределом, равным 3474 К. По всей видимости, это вызвано устоявшейся мировой практикой применения косвенного метода воспроизведения единицы температуры, согласно которому передача температуры осуществляется с использованием высокотемпературных реперных точек фазовых переходов чистых металлов или эвтектических смесей. При внедрении в мировую метрологическую практику прямого метода воспроизведения термодинамической температуры ситуация может кардинально измениться, а именно – повлечь за собой снятие общепринятого

ограничения по верхнему температурному пределу воспроизводимой термодинамической температуры. Следует заметить, что верхний предел воспроизводимой температуры целиком и полностью зависит от предельной достигаемой мощности лазерного источника и динамического диапазона применяемого абсолютного радиометра, квантового детектора, радиационного термометра.

На первый взгляд, путь решения обозначенной проблемы отсутствия инфракрасного излучателя для сверхвысоких температур довольно прост: использовать лазер, ксеноновую лампу или светодиод как альтернативу традиционным инфракрасным излучателям, т.е. – использовать их в качестве имитатора инфракрасного излучателя.

Покажем практическую реализуемость приведенного выше теоретического доказательства возможности воспроизведения сверхвысоких температур. Ниже представлена предполагаемая структурная схема приборного комплекса для воспроизведения сверхвысоких температур, даны конкретные технические параметры его составных элементов и приведено описание методики калибровки радиационного термометра.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА И ЭТАПЫ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Напомним, что конечные цели исследования: обеспечить эталонное воспроизведение термодинамической температуры 5000 К и выше, выполнить точную калибровку радиационного термометра (пирометра) и измерить эту температуру откалиброванным радиационным термометром.

В основу метода воспроизведения высокой температуры должен быть положен прямой метод. При его реализации для калибровки радиационного термометра может равноправно использоваться излучение, как со спектральной полосой заданной конечной ширины, так и строго монохроматическое излучение [14]. В качестве источников излучения могут быть также равноправно использованы широкополосный или монохроматический источник лазерного излучения, светодиод или ксеноновая лампа и другие, работающие совместно с интегрирующей сферой. При этом необходимо иметь в виду, что верхний предел воспроизводимой температуры при использовании лазера, светодиода, ксеноновой лампы – определяется их предельно-допустимой мощностью.

Здесь также необходимо отметить, что наиболее точное воспроизведение и измерение термодинамической температуры обеспечивается в том случае, когда для измерения мощности излучения используется квантовый трап-детектор, который, в свою очередь, калибруется по мощности по абсолютному криогенному радиометру. Согласно предлагаемому процессу воспроизведения термодинамической температуры и передачи ее значения радиационному

термометру с последующим измерением этого значения можно условно разделить на следующие этапы.

На первом этапе выполняется измерение (калибровка) квантового трап-детектора по мощности с помощью АКР. Принципиальная схема измерений представлена рис. 2. Для измерений используется поляризованное лазерное излучение, которое практически без потерь проходит через окно Брюстера радиометра в его измерительную полость. В результате калибровки получают значения спектральной чувствительности трап-детектора $S_D(\lambda)$, единица измерения которой А/Вт.

На втором этапе выполняют воспроизведение и измерение заданной термодинамической температуры. Для этого используют лазерный излучатель, интегрирующую сферу и квантовый трап-детектор с полосовым оптическим фильтром (фильтровый радиометр).



Рис. 2. Структурная схема радиометрического комплекса для воспроизведения сверхвысокой термодинамической температуры

Подробно методика выполнения измерений и схема реализующего устройства рассмотрены в документе «Mise-en-pratique» [15]. Уравнение измерения имеет вид:

$$I = \int_0^{\infty} S_{\lambda}(\lambda) L_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda, \quad (9)$$

где I - фототок, генерируемый фильтровым радиометром от излучения источника, А; $S_{\lambda}(\lambda)$ – спектральная чувствительность фильтрового радиометра на длине волны λ , А/Вт; $L_{\lambda}(\lambda, T)$ - спектральная энергетическая яркость излучающей полости идеального АЧТ, Вт/м³; T – термодинамическая температура излучающей полости источника, К.

Альтернативный вариант реализации прямого метода воспроизведения и измерения термодинамической температуры заключается в использовании при калибровке и измерении вместо абсолютного криогенного радиометра и квантового трап-детектора высокоэффективного предсказуемого квантового детектора, обладающего квантовой эффективностью, в пределах заданной точности, равной коэффициенту поглощения абсолютного криогенного

радиометра. Такой детектор является квантовым аналогом абсолютному криогенному радиометру и может одновременно выполнять функции, как абсолютного радиометра, так и квантового трап-детектора. В качестве примера такого квантового детектора может быть использован, так называемый, предсказуемый квантовый эффективный детектор (ПКЭД), который, согласно данным разработчиков [6, 16], обладает квантовой эффективностью, равной 99,995(7)%, что, в полной мере, позволяет использовать его взамен АКР. Использование ПКЭД сокращает количество этапов воспроизведения и передачи термодинамической температуры с сохранением достигаемой в первом варианте реализации метода точности измерений.

РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКИХ ДИАПАЗОНОВ

Проанализируем возможность практической реализации предложенного метода известными на сегодняшний день техническими средствами.

Согласно имеющимся представлениям, реализация метода воспроизведения высокой температуры с эталонной точностью, может быть осуществлена с помощью приборного комплекса, построенному согласно схеме, представленной на рис. 2. В состав комплекса должны входить следующие основные элементы: широкополосный или монохроматический лазер, как источник излучения; акусто-оптический туннельный фильтр-аттенуатор, как преобразователь широкополосного излучения в полихроматическое излучение с заданной полосой пропускания; прецизионные диафрагмы с различными апертурами, предназначенные для калибровки пучка излучения; абсолютный криогенный радиометр; интегрирующая сфера, как оптическое средство для выравнивания поверхностной интенсивности пучка; квантовый трап-детектор и средство измерения - радиационный термометр.

Оценим, какой мощностью излучения должен обладать лазер, чтобы обеспечить виртуальную температуру порядка 5000 К. Здесь имеются в виду виртуальная температура в сечении выходной диафрагмы ИС. Мощность лазера должна быть такова, чтобы спектральная энергетическая яркость в сечении выходной диафрагмы ИС в заданной полосе длин волн была эквивалентна температуре идеального абсолютно черного тела, например, равной $T = 5000$ К. Для оценки требуемой мощности лазера воспользуемся соотношением (3), в котором примем: $\varepsilon(\lambda, T) = 1.0$, $T = 5000$ К, $\lambda_1 = 640$ нм, $\lambda_2 = 660$ нм. Диаметр апертуры диафрагмы, установленной на выходе ИС, примем равным $2r_1 = 2$ мм. Данный размер, на наш взгляд, является наиболее оптимальным для решения поставленной задачи.

Требуемая мощность лазерного источника рассчитывается по соотношению:

$$P_0 = P_{IS} = \pi r_1^2 L_{b,\lambda} \Delta\lambda / k \quad , \quad (10)$$

где $L_{b,\lambda}$ - спектральная энергетическая яркость в полосе длин волн λ_1 и λ_2 , которая рассчитывается по соотношению (3); $\Delta\lambda=\lambda_2-\lambda_1$; k – коэффициент пропускания интегрирующей сферы (обычно $k=0,3=30\%$). В таблице, представленной ниже даны расчетные значения требуемой мощности лазерного источника для различных диапазонов длин волн и сведения о наличии (либо отсутствии) подходящих лазерных источников с указанием их модели. При выборе спектральных диапазонов, для которых осуществлялся расчет требуемой мощности лазера, принималась во внимание номенклатура традиционно используемых в радиационной термометрии лазерных источников.

Таблица

Расчетные значения требуемой мощности лазерного источника для воспроизведения термодинамической температуры 5000 К

λ_0 , нм	$\Delta\lambda$, нм	k	L_{b,λ_0} , 10^{13} , Вт/м ³	P_0 , Вт	Сведения о лазерном источнике (модель, максимальная мощность, Вт)
531	1	0,3	3,95	0,42	Onefive KATANA 05HP, 5 Вт
592	1	0,3	4,0	0,84	Onefive KATANA 05HP, 5 Вт
774	2	0,3	3,35	0,70	Onefive KATANA 08HP, 8 Вт
1029	2	0,3	2,1	0,44	Onefive ORIGAMI 10HP, 3 Вт

В таблице указаны модели нано-пикосекундных лазеров, предлагаемых фирмой «NKT PHOTONICS». Ширина полосы пропускания 1 нм и 2 нм выбрана в предположении использования в приборном комплексе туннельных высококонтрастных фильтров-аттенюаторов данной фирмы: модели LLTF Contrast VIS HP8 (400 - 1000 нм) и LLTF Contrast SWIR HP8 (1000 – 2300 нм) с полосой пропускания 1 - 2 нм и с предельной мощностью 8 Вт. Поиск подходящего лазерного источника осуществлялся только из списка высокоточных лазеров для научных исследований, при этом во внимание были приняты стабильность и точность поддержания мощности излучения. Для указанных в таблице лазеров их нестабильность составляет 0,5%, и она может быть заметно улучшена за счет применения системы регулирования с обратной связью. В частности, как установлено совсем недавно экспериментальным путем, за счет введения обратной связи может быть достигнута относительная нестабильность лазерного излучения на уровне $5 \cdot 10^{-4}$.

Из представленной таблицы следует, что реализовать имеющимися средствами требуемую спектральную энергетическую яркость, эквивалентную температуре 5000 К, возможно на опорных длинах волн лазерного излучения 530 нм, 592 нм, 775 нм и 1030 нм, при этом ширина полосы излучения должна составлять не более 2 нм.

Вторая часть обозначенной проблемы – согласование динамических диапазонов используемого приемника инфракрасного излучения – квантового трап-детектора. Для этого необходимо установить будет ли данное средство измерения воспринимать и точно регистрировать такое мощное излучение?

Как следует из таблицы, речь идет о мощностях излучения, находящихся в пределах до $P_{IS}=1$ Вт, или, соответственно, поверхностной плотности мощности излучения, до 1000 кВт/м² (рассчитанной для калиброванного сечения пучка $2r_1 = 2$ мм).

Проверим, возможно ли существующим средством измерения - трап-детектором зарегистрировать такое излучение.

Возьмем, например, квантовый трап-детектор на кремниевых фотодиодах типа S1337-1010BR, модель НН03-S1337, который предназначен для измерения мощности оптического излучения. Квантовая эффективность трап-детектора $> 0,97$, спектральный диапазон 350 - 950 нм. Для надежной работы квантового трап-детектора необходимо соблюсти 2 условия:

- мощность регистрируемого излучения не должна выходить за пределы его динамического диапазона ($P_{in} \leq 120$ мкВт);

- поверхностная плотность мощности не должна превышать максимально-допустимую ($4P_{in}/(\pi r_3^2) \sim 50$ Вт/м²).

Это означает, что необходимо подобрать такое расстояние между диафрагмами ИС и трап-детектора, которое обеспечит выполнение данных условий. Зададим размер апертуры диафрагмы трап-детектора $2r_3=2$ мм. Исходя из первого условия ($P_{in} \leq 120$ мкВт) найдем требуемое расстояние между диафрагмами. Для этого случая значение конфигурационного фактора равно $G \leq P_{in}/P_{IS} = 1.2 \cdot 10^{-4}/1,0 = 1.2 \cdot 10^{-4}$, исходя из которого расстояние между апертурами ИС и трап-детектора должно быть не менее $d_2 \geq 850$ мм. Проверка второго условия для данного расстояния дает следующее значение плотности падающего потока $4P_{in}/(\pi r_3^2) = 38$ Вт/м². Поэтому на расстояниях $d_2 \geq 850$ мм квантовый трап-детектор также обеспечит регистрацию и точное измерение мощности падающего излучения.

Следует заметить, что, например, применяемый для прецизионных измерений радиационный термометр LP-5 построен на кремниевых фотодиодах типа S1337-1010BR, для которых имеются ограничения по регистрируемой мощности, аналогичные квантовому трап-детектору. Данный термометр при его калибровке и последующем измерении температуры фокусируется на сечение выходной диафрагмы ИС, в котором при температуре $T=10\,000$ К поверхностная плотность потока излучения может изменяться от 650 кВт/м² до 1600 кВт/м² в зависимости от используемой длины волны. Допускаемая же плотность потока излучения для термометра составляет 50 Вт/м². Поэтому применять радиационный термометр LP-5 в том

виде, в каком он есть, напрямую нельзя. Для обеспечения возможности его применения для измерений сверхвысоких температур потребуется его глубокая модернизация. Цель модернизации – согласование динамического диапазона по измеряемой мощности излучения. Наряду с традиционными методами здесь может оказаться очень полезным подход, предложенный в работе [14].

Из представленных выше оценок следует, что согласование динамических диапазонов источника и приемников излучения достижимо и не представляет каких-либо принципиальных сложностей.

Выполненная нами оценка (в статье не приводится из-за ограничений по объему) ожидаемой расширенной относительной неопределенности (коэффициент охвата $k=2$) воспроизведения, передачи и измерения температуры согласно предлагаемому методу дает значение $u_{\Sigma} \approx 9 \cdot 10^{-5}$, что в абсолютных значениях температуры составляет (без учета СКО измерений), например:

- для термодинамической температуры $T = 3400 \text{ К}$ - $u_{k=2} \approx 1,5 \text{ К}$;
- для термодинамической температуры $T = 5000 \text{ К}$ - $u_{k=2} \approx 4,0 \text{ К}$;
- для термодинамической температуры $T = 10000 \text{ К}$ - $u_{k=2} \approx 10,0 \text{ К}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше показана практическая осуществимость воспроизведения высокой температуры с эталонной точностью. Каких-либо принципиальных сложностей для этого нет. В то же время необходимо отметить, что для решения проблемы на сегодняшний день пригодны лишь монохроматические лазерные источники, что обусловлено исключительно предельно-допустимой мощностью существующих лазеров. Существующие образцовые термометры обладают рабочей полосой, отличающейся от монохроматической, поэтому их прямое использование будет вносить дополнительную неопределенность в результат калибровки и измерений. Для исключения данного недостатка необходимо либо модернизировать радиационные термометры для работы на монохроматической длине волны, либо расширить динамический диапазон широкополосных лазеров, генерирующих полихроматическое излучение в рабочей полосе термометра. В то же время оба варианта не являются кардинальными препятствиями для практической реализации прямого метода воспроизведения сверхвысокой температуры. Таким образом, ответ на вопрос, поставленный в названии статьи, – да, это реальность и реальность, вполне достижимая в ближайшие 3-5 лет.

Список литературы:

1. Пронин А.Н. Эволюция международной системы единиц (SI) требует новых эталонов // Главный метролог. 2019. № 1. С. 32–38.

2. ГОСТ 8.558–2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений температуры».

3. ГОСТ 8.566–2012 «Государственная система обеспечения единства измерений. Излучатели в виде моделей абсолютно черного тела. Методика поверки и калибровки».

4. Савватимский А.И. Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига, 2013. – 257 с.

5. Сайт ЗАО "МП Диагност": www.diagnost.ru

6. Криогенный радиометр CryoRad III, [1.www.L-1.biz](http://www.L-1.biz).

7. Meelis Sildoja, Farshid Manoocheri, Mikko Merimaa, Erkki Ikonen, Ingmar Müller, Lutz Werner, Jarle Gran, Toomas Kõubarsepp, Marek Smid and Maria Luisa Rastello Predictable quantum efficient detector: I. Photodiodes and predicted responsivity // Metrologia, 50. 2013. P. 385–394.

8. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. – Москва: Мир, 1975. – 934 с.

9. Martín M. J., Mantilla J. M., D. del Campo, Hernanz M. L., Pons A. & Campos J. Performance of Different Light Sources for the Absolute Calibration of Radiation Thermometers // Int. J. Thermophys. 2017. V. 38. № 9. P. 138–151.

10. S. W. Brown, G. P. Eppeldauer, and Lykke K. R. Facility for spectral irradiance and radiance responsivity calibrations using uniform sources // Applied Optics, vol. 45, № 32, 2006, – P. 8218–8237.

11. G. P. Eppeldauer, H. W. Yoon, Y. Zong, T. C. Larason, A. Smith, and Racz M. Radiometer standard for absolute responsivity calibrations from 950 nm to 1650 nm with 0.05 % (k=2) uncertainty// National Institute of Standards and Technology Technical, Note 1621, 371 pages (March 2009), P. 21–33.

12. Klaus A. and Graham M. Thermodynamic temperature by primary radiometry // Phil. Trans. R. Soc. A 374: 20150041, 17 p., <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2015.0041>.

13. Martín, M. J. Five years of research in absolute radiation thermometry at CEM // <https://www.researchgate.net/publication/316570692>.

14. Khodunkov V. P. Problem aspects of high temperature referral metrology // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. V. 891. 7 P.

15. Peter Saunders, Emma Woolliams, Howard Yoon and else, “Uncertainty estimation in primary radiometric temperature measurement”, July 2018, 70 p. www.bipm.org

16. Ходунков В.П. Квантовый трап-детектор. Патент на изобретение № 2659329. Кл. МПК – G01J1/42. 05.10.2017.

УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ГЛИНИСТЫХ ГРУНТАХ

Тимофеев А.М., Кравцова О.Н., Таппырова Н.И., Иванов В.А.

ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН

677000, г. Якутск, ул. Петровского, д. 2

Институт физико-технических проблем Севера

им. В.П. Ларионова СО РАН

677890, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1.

SPECIFIC HEAT CAPACITY OF COUPLED WATER IN CLAY SOIL

Timofeev A.M., Kravtsova O.N., Tappyrova N.I., Ivanov V.A.

Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the
Russian Academy of Sciences”

2, Petrovskogo str., 677000, Yakutsk

The Institute of Physical and Technical Problems of the North named
after S.B. Larionov the Russian Academy of Sciences

1, Oktyabr'skaya str., 677890, Yakutsk

В статье приведены экспериментальные данные по сорбции и удельной теплоемкости глинистого грунта Амгинского месторождения Республики Саха (Якутия). А также представлен расчет удельной теплоемкости связанной воды в глинистом грунте в пределах от сорбционных влажностей до верхнего предела пластичности. Установлено, что для глинистого грунта зависимость удельной теплоемкости связанной воды от влажности носит не монотонный характер, а имеет максимум.

Ключевые слова: теплоёмкость, глинистый грунт, влажность.

The article presents experimental data on the sorption and specific heat capacity of the clay soil of the Amginskoe deposit in the Republic of Sakha (Yakutia). And also presents the calculation of the specific heat of bound water in clay soil ranging from sorption humidity to the upper limit of plasticity. It has been established that, for clayey soil, the dependence of the specific heat capacity of bound water on moisture is not monotonic, but has a maximum.

Keywords: heat capacity, clay soil, humidity.

В настоящее время из-за трудностей экспериментальных исследований (небольшое содержание связанной воды в исследуемых материалах, присутствие примесей и т.д.) банк данных по теплоемкости связанной воды в дисперсных средах неполный. Работы академика Б.В. Дерягина положили начало становлению теории о том, что связанная вода обладает иными физическими свойствами (аномальными), чем свободная [1], которая

в дальнейшем была развита П.А. Ребиндером, Е.М. Сергеевым [2], Р.И. Злочевской [3] и т.д. За рубежом исследование свойств связанной воды получило свое развитие в работах В. Дрост-Хансена, Ч. Брауна, Ф. Этцлера, Дж. Коннерса [4] и др.

Одни исследователи считают, что удельная теплоемкость связанной воды, по сравнению с той же характеристикой свободной воды, меньше, другие - что они одинаковы, а третьи полагают, что она больше. В некоторых работах установлено, что теплоемкость связанной воды в глинах, в зависимости от влажности изменяется не монотонно, а с некоторым минимумом. Так, при малой влажности она выше, чем теплоемкость свободной воды, затем она уменьшается до значения, характерного для свободной воды [5].

В работе [3] приводится среднее значение удельной теплоемкости связанной воды равное 2,93 кДж/(кг·К), но не уточняется, при каких влажностях было получено это значение.

Исходя из вышесказанного, возникает необходимость исследования зависимости удельной теплоемкости связанной воды от влажности.

Для исследований использовались образцы грунта из Амгинского месторождения расположенного в 0,5 км к северо-востоку от с. Амга - административного центра Амгинского района Республики Саха (Якутия).

Гранулометрический состав грунта (%): фракция 0,25 мм – 0,01 мм – 79,1; фракция 0,01 мм- 0,005 мм – 8,0; фракция 0,005 мм- 0,001 мм – 11,3; фракция менее 0,001 мм – 1,0.

Результаты измерения удельной теплоемкости глинистого грунта

Измерения удельной теплоемкости проводили на образцах глинистого грунта, взятых непосредственно из месторождения и образцах этого же грунта, но предварительно очищенного от примесей, при трех различных температурах (20, 30, 40°С) и интервале влажности от сорбционной до верхнего предела пластичности.

Сорбционная влажность определялась по ГОСТу 24816-81 [6]. Значения сорбционных влажностей для двух видов исследуемых глинистых грунтов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Сорбционная влажность глинистых грунтов, (%)

Относительная влажность воздуха	30	40	70	80	90	98
Неочищенный глинистый грунт	3	3,5	5,7	7	8	10,5
Очищенный глинистый грунт	3,4	4	6,3	7,8	9	12,2

Сорбционная влажность при заданной относительной влажности воздуха вычислялась с погрешностью до 0,1% как среднее арифметическое результатов испытания 3 образцов.

Применение данного метода дает возможность определять сорбционную влажность материала с относительной ошибкой не превышающей 2%.

Пределы пластичности определяли по ГОСТу 5180 – 2015 (таблица 2) [7] по трем параллельным испытаниям, расхождение в результатах не превышала 0,02%. За окончательное значение принимали среднее из параллельных определений.

Таблица 2

Пределы пластичности глинистых грунтов, (%)

Пределы пластичности	Неочищенный глинистый грунт	Очищенный глинистый грунт
Нижний предел пластичности	16,73	20,15
Верхний предел пластичности	38,77	37,91

Удельную теплоемкость двух видов глинистого грунта определяли на дифференциальном сканирующем калориметре SENSYS EVO TG-DSC (рис.1).



Рис. 1. Измерительная установка SENSYS EVO TG-DSC

В методе ДСК [8] теплоту определяют через тепловой поток. Тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. Измерения проводили в динамическом

режиме при программируемом изменении температуры оболочки (нагревателя): от 20°C до 40°C. Для получения достоверных значений проводили не менее трех независимых измерений теплоемкости и результаты статистически обрабатывали. Погрешность определения удельной теплоемкости влажных глинистых грунтов составляла 6-10%.

Результаты измерений показаны на рисунках 2 – 3.

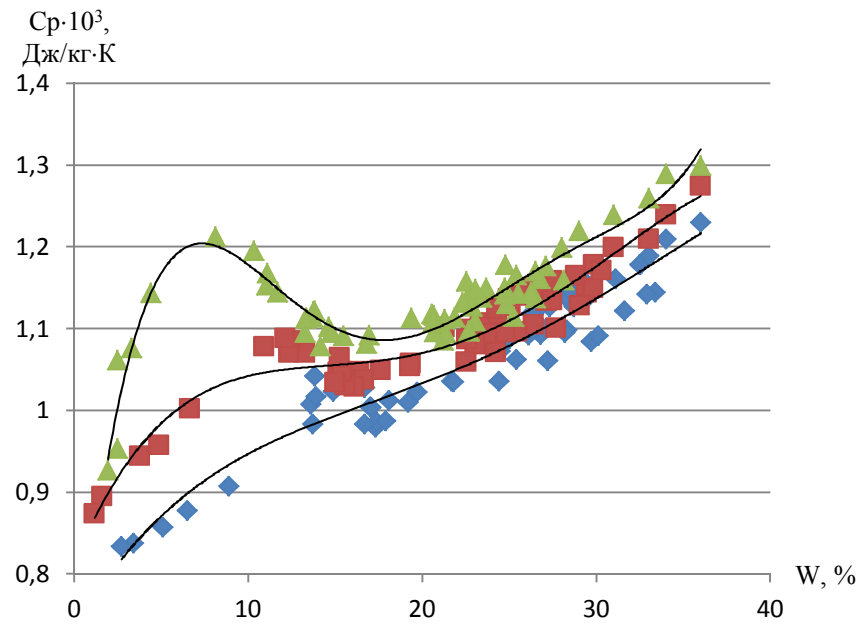


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости очищенного глинистого грунта от влажности ▲ – 40 °С, ■ – 30 °С, ◆ – 20 °С

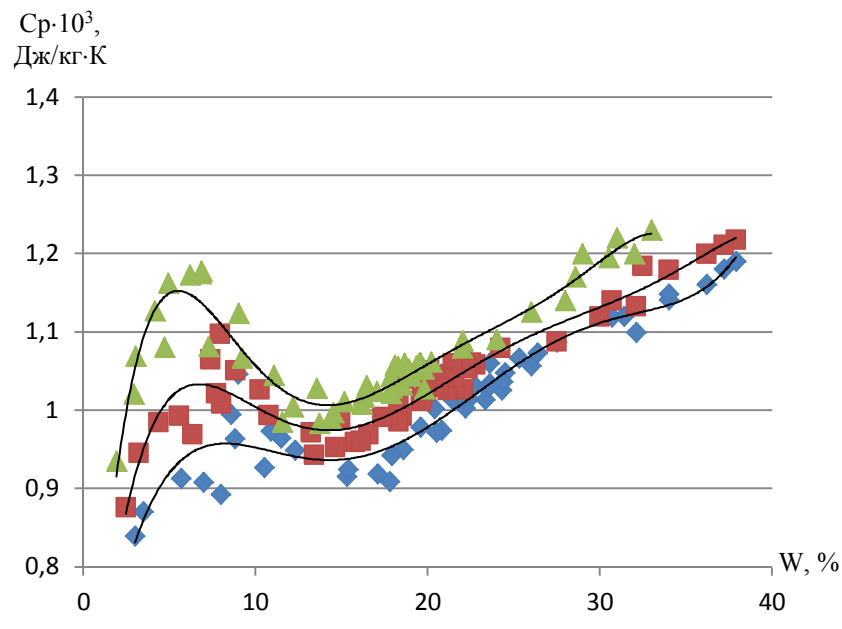


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости неочищенного глинистого грунта от влажности ▲ – 40 °С, ■ – 30 °С, ◆ – 20 °С

В пределах сорбционной влажности, для двух видов глинистого грунта, значения удельной теплоемкости имеют максимум, затем до нижнего предела пластичности происходит уменьшение значений. А начиная с нижнего предела пластичности, с увеличением влажности и температуры, значения удельной теплоемкости возрастают. Значения удельной теплоемкости очищенного глинистого грунта больше, чем для неочищенного. Это объясняется тем, что в неочищенном глинистом грунте присутствуют примеси (песчаные частицы и т.д.), которые влияют на значения удельной теплоемкости. Обычно чем больше содержание глинистой составляющей, тем больше величина удельной теплоемкости грунта [9].

Результаты расчета теплоемкости связанной воды

Используя полученные значения удельной теплоемкости глинистых грунтов и условие аддитивности теплоемкости, рассчитывали удельную теплоемкость связанной воды по формуле [5]

$$C = C_{СК} + C_{СВ} \cdot W, \quad (1)$$

где C – удельная теплоемкость исследуемого глинистого грунта (Дж/кг·К), $C_{СК}$ – удельная теплоемкость скелета исследуемого образца (Дж/кг·К), $C_{СВ}$ – удельная теплоемкость связанной воды (Дж/кг·К), W – влажность образцов в долях.

На рисунках 4 и 5 приведены результаты расчета удельной теплоемкости связанной воды в исследуемых глинистых грунтах.

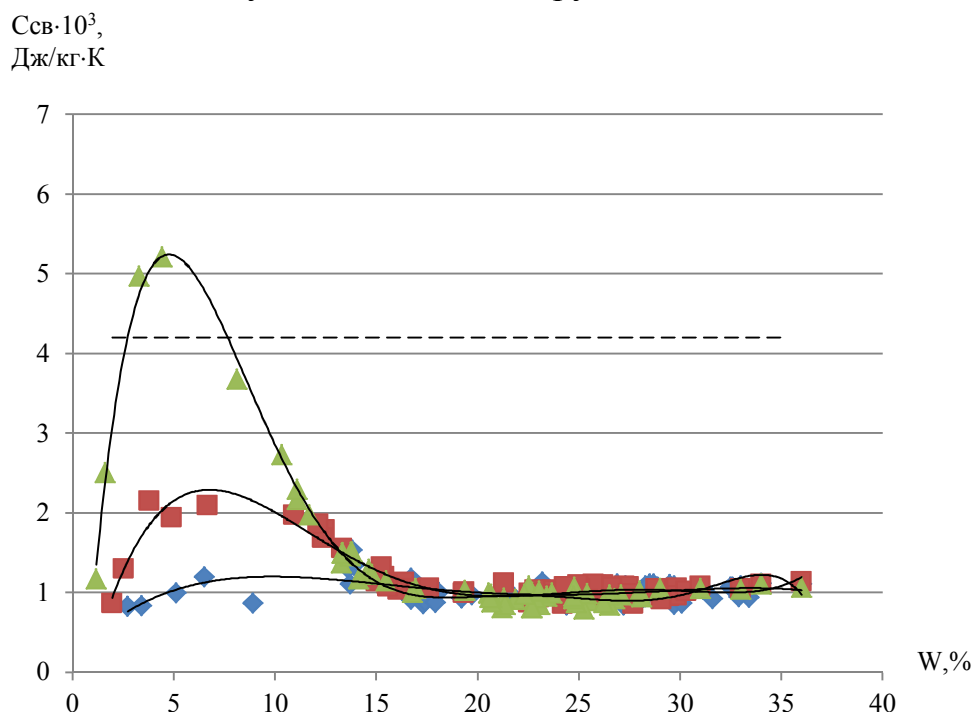


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости связанной воды очищенного глинистого грунта от влажности ▲ – 40 °C, ■ – 30 °C, ◆ – 20 °C

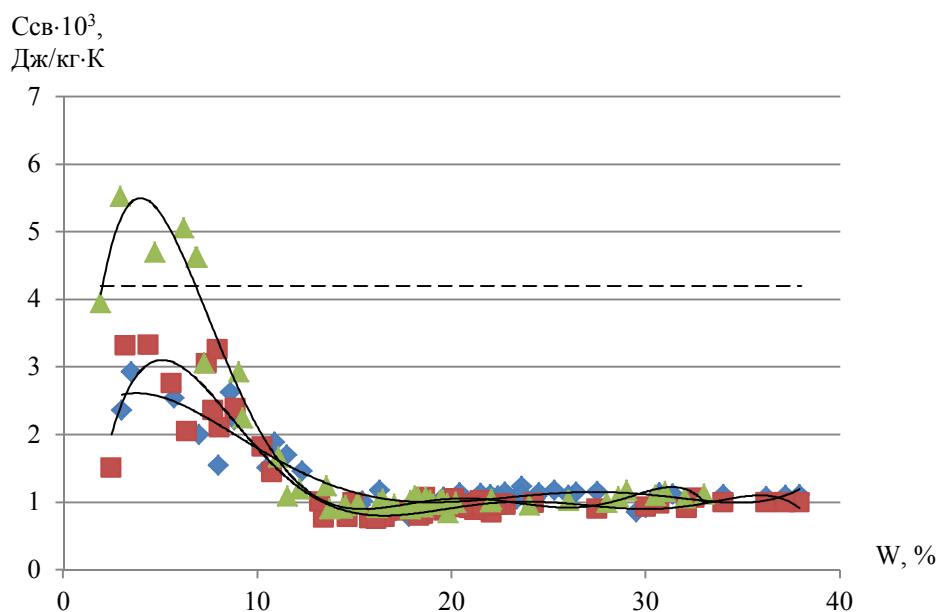


Рис. 5. Зависимость удельной теплоемкости связанной воды неочищенного глинистого грунта от влажности \blacktriangle – 40 °С, \blacksquare – 30 °С, \blacklozenge – 20 °С

Результаты позволяют установить, что зависимость удельной теплоемкости связанной воды от влажности носит не монотонный характер, а имеет максимум. При малых сорбционных влажностях значения удельной теплоемкости связанной воды выше значений удельной теплоемкости свободной воды (при температуре 40°С), а при температурах 20°С и 30°С ниже [10].

При больших влажностях (в пределах пластичности) удельная теплоемкость связанной воды практически не меняется и равна $1,0 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К) (ниже чем у свободной воды). Таким образом, впервые показано в каких диапазонах изменения влажности удельная теплоемкость связанной воды выше или ниже удельной теплоемкости свободной воды. Эти данные согласуются с данными других авторов [3, 5, 10], которые получали значения удельной теплоемкости связанной воды сопоставимые и выше с удельной теплоемкостью свободной воды.

Результаты получены на оборудовании ЦКП «Станция низкотемпературных натуральных испытаний».

Список литературы:

1. Дерягин Б.В. Вода в дисперсных системах. / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. М., Химия, 1989. – 288 с.
2. Сергеев Е.М. Связанная вода в грунтах и её влияние на их дисперсность и микроструктуру // Учен. зап./ МГУ, Геология,. 1956, вып. 176, с. 221–231.
3. Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. / Р.И. Злочевская. М., Изд-во Моск. ун-та, 1969. – 176 с.

4. Etzler F.M., Conners J.J. Temperature dependence of the heat capacity of water in small pores // IPST techN.pap.ser. No. 348, Atlanta, 1990, 28 p.
5. Гаврильев Р.И. Теплофизические свойства горных пород и напочвенных покровов криолитозоны / Р.И. Гаврильев. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 1998. – 280 с.
6. ГОСТ 24816–81. Материалы строительные. Метод Определения сорбционной влажности. М. – 1982.
7. ГОСТ 5180 – 2015. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М. – 2016.
8. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / Учебное пособие. Лаборатория химического факультета, МГУ, 2009. – 42 с.
9. Старостин Е.Г., Лебедев М.П. Свойства связанной воды в дисперсных породах. Часть 1. Вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, теплоемкость, поверхностное натяжение // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 3. С. 46–54.
10. Старостин Е.Г., Тимофеев А.М., Кравцова О.Н., Таппырова Н.И. Удельная теплоемкость связанной воды в глинистых грунтах в пределах сорбционной влажности // Международный научно-исследовательский журнал, 2016, №11–4 (53), С. 112–116.

СТРУКТУРА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ «НАНОЛУКОВИЦ» НИТРИДА БОРА BN NS МАЛОЙ ГРУППЫ

д.ф.-м.н., профессор Заричняк Ю. П., Марова А. А.

Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

STRUCTURE AND HEAT CONDUCTIVITY OF MULTILAYERED NANOLUCKER NITRID BORON BN NS SMALL GROUP

grand ph.d., professor Zarichnyak Yu. P., Marova A. A.

ITMO University

49, Kronverkskiy pr., 197101, St. Petersburg

Разработана модель структуры и методика расчёта (прогноза) теплопроводности наноразмерных борнитридных многослойных концентрических («луковичных») структур BN NS (Boron-Nitride Nano Spheres) с учётом размера внутренней полости, межслойного расстояния, числа слоёв и теплопроводности гексагонального нитрида бора h-BN в продольном и поперечном направлении. Проведен расчет теплопроводности BN NS малых групп (сферы диаметром от 2 до 30 нм, число слоёв «луковичных» структур – до 45).

Ключевые слова: луковичная структура, теплопроводность, спекание, тепловое сопротивление.

A model of the structure and methodology for calculating (predicting) the thermal conductivity of nanoscale bornitride multilayer concentric (“onion”) structures of the HC (boron-nitride nano-spheres) with the dimension of the internal space, the interlayer number, interlayer and thermal conductivity and the transverse side has been developed. The thermal conductivity of BN NS of small groups was calculated (sphere from 2 to 30 nm, the number of layers of onion structures is up to 45).

Keywords: bulbous structure, thermal conductivity, sintering, thermal resistance.

Борнитридные многослойные концентрические наносферы BN NS (Boron Nitride Nano Spheres, так называемые Nano Onions – «нанолуковицы») представляют собой следующую (после кубической c-BN и гексагональной h-BN) структурную форму соединения атомов бора и азота, показанную на рисунке 1. Диапазон размеров в группе малых наносфер охватывает диаметры: $2 < D < 30$ нм, а число слоёв – до 45. В группе среднего диапазона $30 < D < 100$ нм, а число слоёв – около 100. Группа крупных «нанолуковиц»: $100 < D < 300$ нм, число слоёв – до 320.

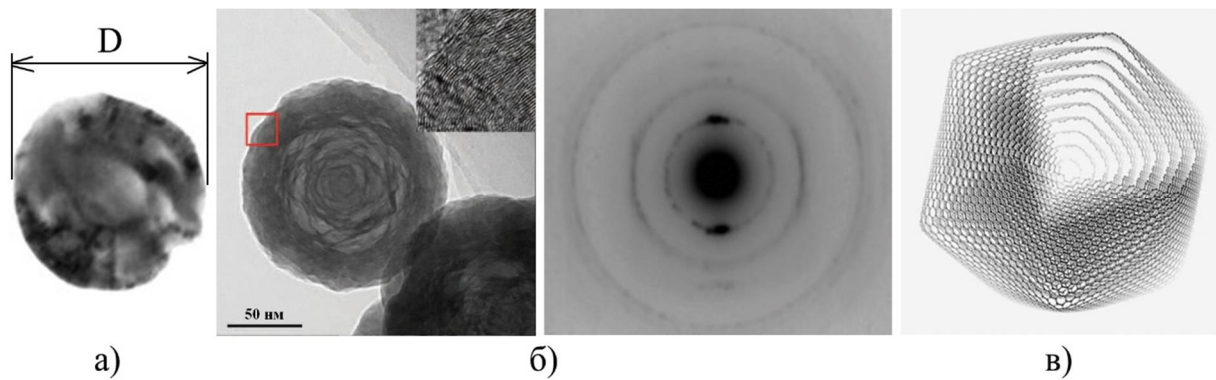


Рис. 1. **a** – борнитридная многослойная наносфера [1];

б – её микроэлектроннограммы [1, 2]; **в** – икосаэдрическая многослойная модель структуры

В 2013-2014 г. физики университета Яньшань, Китай, спеканием «нанолуковиц» BN NS при высоких давлениях 108 ГПа и температурах выше 1000-1600 °С создали из них сверхтвёрдый материал, превосходящий алмаз по твердости и термостойкости [2].

Оптимизация режима спекания требует знания теплопроводности и температуропроводности исходного сырья. Синтезированный наноматериал оказался дешевле синтетических алмазов и может выдерживать нагрев до температур в 1300 °С в присутствии кислорода без заметного ухудшения свойств.

Оценка теплопроводности была выполнена с помощью методов теории обобщенной проводимости, изложенных подробно в монографии [3].

На фотографии (рис. 1, б) видно, что оболочки на самом деле имеют не сферическую форму, а являются многогранниками. В сферической модели слой k «луковичной» структуры BN NS имеет наружный диаметр D_k , диаметр внутренней полости - D_1 , тогда:

$$D_k = D_1 + 0,69(k - 1). \quad (1)$$

Представим модель многослойной (рис. 1, в) «луковичной» структуры BN NS в виде многослойного куба равного объёма со стороной L_k (см. рис. 2):

$$L_k = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_k}{2}\right)^3}. \quad (2)$$

Относительная толщина стенки модели:

$$\delta_k = (\Delta / L_k), \quad (3)$$

где $\Delta = 0.34$ нм – толщина стенки модели фуллерена, среднее расстояние между слоями в «луковице».

Теплопроводность стенки модели: поток тепла (и фононы) направлены вдоль стенки:

$$\lambda_{1k} = 0,8 \cdot \lambda_{G1} \cdot \frac{L_k}{\Delta G_1}, \quad (4)$$

где $\lambda G1$ – теплопроводность борофена вдоль слоя; $\Lambda G1$ – средняя длина свободного пробега фононов в слое борофена (вдоль слоя).

$$\Lambda 2_k = 5,46 \cdot (L_k - 2\Delta). \quad (5)$$

Теплопроводность стенки поперечная:

$$\lambda 3_k = \lambda G2 \cdot \frac{k \cdot \Delta}{\Lambda G2}, \quad (6)$$

где $\lambda G2$ – теплопроводность борофена поперек слоя; $\Lambda G2$ – средняя длина свободного пробега фононов в слое борофена (поперек слоя).

Теплопроводность внутреннего объема модели $\lambda 4_k$:

$$\text{для } k = 1 \quad \lambda 4_k = 0, \text{ для } k \geq 2, 3, 4, \dots \quad \lambda 4_k = \lambda E_{(k-1)}.$$

Разбиваем модель адиабатическими плоскостями параллельно направлению теплового потока Q (см. рис. 2). Запишем тепловое сопротивление участков.

Тепловое сопротивление боковой стенки:

$$RC1_k = \frac{L_k}{\lambda C1_k S C_k} = \frac{L_k}{\lambda 1_k [L_k^2 - (L_k - 2\Delta)^2]} = \frac{L_k}{\lambda 1_k \cdot L_k^2 [1 - (1 - 2\delta_k)^2]} = \frac{1}{\lambda 1_k \cdot L_k [1 - (1 - 2\delta_k)^2]} \quad (7)$$

$$R3_k = \frac{\Delta}{\lambda 3_k \cdot S 4_k} = \frac{\Delta}{\lambda 3_k \cdot (L_k - 2\Delta)^2} = \frac{\Delta}{\lambda 3_k \cdot L_k^2 (1 - 2\delta_k)^2} = \frac{\delta_k}{\lambda 3_k \cdot L_k (1 - \delta_k)^2} \quad (8)$$

$$R4_k = \frac{L_k - 2\Delta}{\lambda 4_k \cdot S 4_k} = \frac{L_k (1 - 2\delta_k)}{\lambda 4_k \cdot L_k^2 (1 - 2\delta_k)^2} = \frac{1}{L_k \cdot \lambda 4_k (1 - 2\delta_k)} \quad (9)$$

Тепловое сопротивление цепочки последовательно соединенных сопротивлений:

$$R34_{Ak} = 2R3_{Ak} + R4_{Ak} = \frac{2\delta_k}{L_k \cdot \lambda 3_k (1 - \delta_k)^2} + \frac{1}{L_k \cdot \lambda 4_k (1 - 2\delta_k)}. \quad (10)$$

Переобозначим:

$$R34 = \frac{1}{L_k} \left[\frac{2\delta_k}{\lambda 3_k (1 - \delta_k)^2} + \frac{1}{\lambda 4_k (1 - 2\delta_k)} \right]. \quad (11)$$

Тепловая проводимость цепочки последовательно соединенных участков 3 и 4:

$$\Sigma 34 = L_k \left[\frac{2\delta_k}{\lambda 3_k (1 - \delta_k)^2} + \frac{1}{\lambda 4_k (1 - 2\delta_k)} \right]^{-1}. \quad (12)$$

Тепловая проводимость боковой стенки модели:

$$\sigma C1_k = (RC1_k)^{-1} = L_k \cdot \lambda 1_k \cdot [1 - (1 - 2\delta_k)^2]. \quad (13)$$

Полная тепловая проводимость модели при разбиении адиабатическими плоскостями:

$$\sigma_{Ak} = \sigma C1_k + \sigma 34 = (RC1_k)^{-1} = L_k \cdot \left\{ \lambda 1_k \cdot [1 - (1 - 2\delta_k)^2] + \left[\frac{2\delta_k}{\lambda 3_k (1 - \delta_k)^2} + \frac{1}{\lambda 4_k (1 - 2\delta_k)} \right]^{-1} \right\}. \quad (14)$$

Считая, что весь объем модели заполнен квазиоднородным веществом с эквивалентной теплопроводностью λ_{Ak} , выразим σ_{Ak} и приравняем к (14).

$$\sigma_{Ak} = \frac{S_{Ak} \cdot \lambda_{Ak}}{L_k} = \frac{L_k^2 \cdot \lambda_{Ak}}{L_k} = L_k \cdot \lambda_{Ak} \quad (15)$$

$$\lambda_{Ak} = \lambda_{1k} [1 - (1 - 2\delta_k)^2] + \left[\frac{1}{(1-2\delta_k)^2} \left(\frac{2\delta_k}{\lambda_{3k}} + \frac{1-2\delta_k}{\lambda_{4k}} \right) \right]^{-1}. \quad (16)$$

Разбиваем модель изотермическими плоскостями, перпендикулярными потоку тепла (см. рис. 2). Тепловое сопротивление участков модели:

$$R_{5k} = \frac{\Delta}{L_k^2 \cdot \lambda_{5k}} = \frac{\delta_k}{L_k \cdot \lambda_{5k}} \quad (17)$$

$$\lambda_{5k} = \lambda_{3k} = \lambda_{G2} \cdot \frac{k \cdot \Delta}{\Lambda G2} \quad (18)$$

$$R_{2k} = \frac{L_k - 2\Delta}{[L_k^2 - (L_k - 2\Delta)^2] \cdot \lambda_{2k}} = \frac{1 - 2\delta_k}{L_k [1 - (1 - 2\delta_k)^2] \cdot \lambda_{2k}} \quad (19)$$

$$\lambda_{2k} = \lambda_{G1} \cdot \frac{L_k - 2\Delta}{\Lambda G1} = \lambda_{G1} \cdot \frac{L_k (1 - 2\delta_k)}{\Lambda G1} \quad (20)$$

$$R_{4k} = \frac{L_k - 2\Delta}{(L_k - 2\Delta)^2 \cdot \lambda_{4k}} = \frac{L_k (1 - 2\delta_k)}{L_k^2 (1 - 2\delta_k)^2 \cdot \lambda_{4k}} = \frac{1}{L_k (1 - 2\delta_k) \cdot \lambda_{4k}} \quad (21)$$

$$\frac{1}{R_{24k}} = \frac{1}{R_{2k}} + \frac{1}{R_{4k}} = L_k \left\{ \frac{[1 - (1 - 2\delta_k)^2] \cdot \lambda_{2k}}{1 - 2\delta_k} + \lambda_{4k} \cdot (1 - 2\delta_k) \right\}. \quad (22)$$

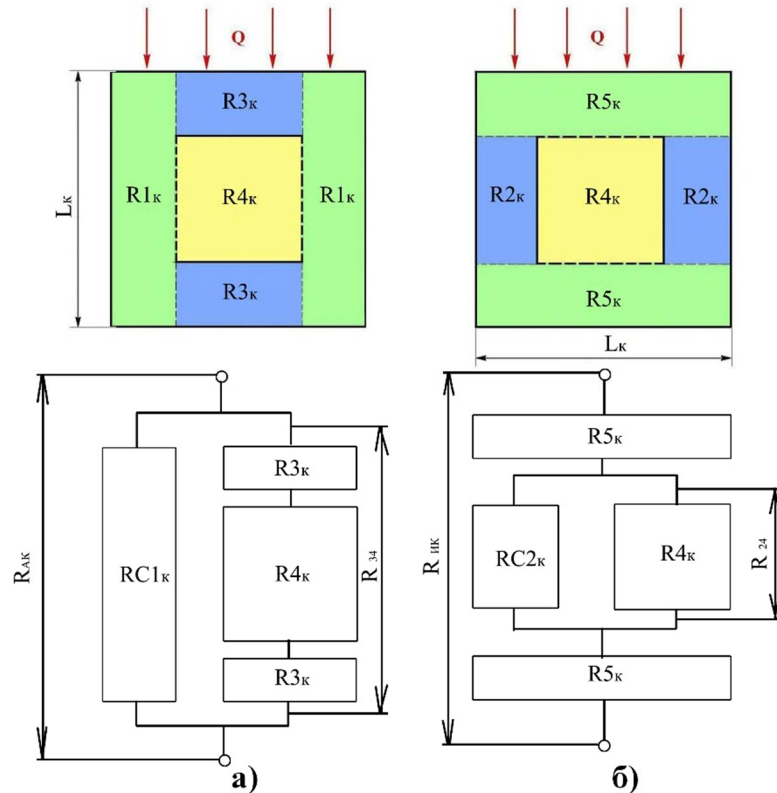


Рис. 2. Разбиение модели вспомогательными плоскостями: а) адиабатическими плоскостями, параллельными потоку тепла; б) изотермическими плоскостями, перпендикулярными потоку тепла. Схемы соединения тепловых сопротивлений частей модели

Найдем тепловое сопротивление R_{24k} параллельно соединенных участков 2 и 4:

$$R_{24k} = \frac{1}{L_k} \left\{ \frac{[1 - (1 - 2\delta_k)^2] \cdot \lambda_{2k}}{1 - 2\delta_k} + \lambda_{4k} \cdot (1 - 2\delta_k) \right\}^{-1}. \quad (23)$$

Полное тепловое сопротивление модели $R_{Ик}$ с разбиением изотермическими плоскостями:

$$R_{Ик} = 2R5_k + R24_k = \frac{L_k}{L_k^2 \cdot \lambda_{Ик}} = \frac{1}{L_k \cdot \lambda_{Ик}} \quad (24)$$

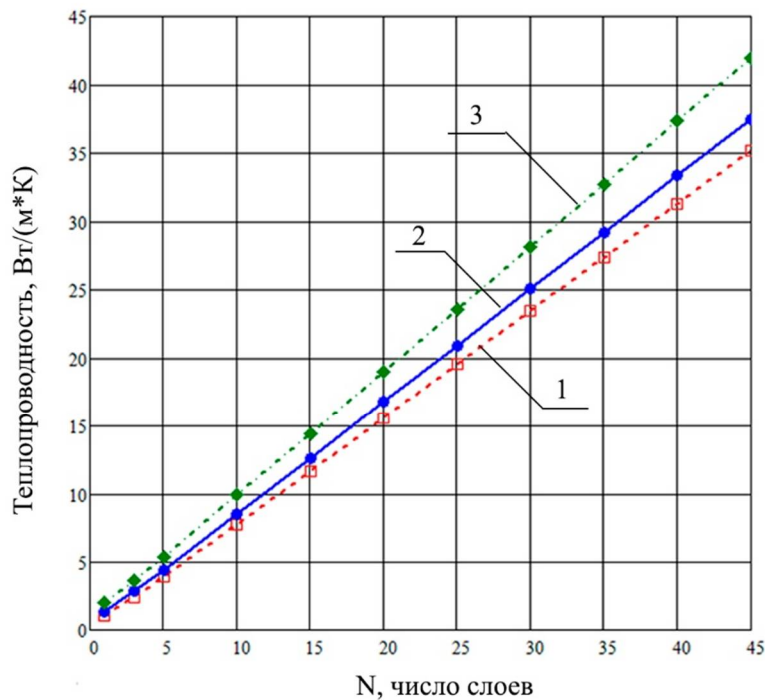
$$\frac{1}{L_k \cdot \lambda_{Ик}} = \frac{2\delta_k}{L_k \cdot \lambda_{5k}} + \frac{1}{L_k} \left\{ \frac{[1 - (1 - 2\delta_k)^2] \cdot \lambda_{2k}}{1 - 2\delta_k} + \lambda_{4k} \cdot (1 - 2\delta_k) \right\}^{-1} \quad (25)$$

$$\lambda_{Ик} = \left\{ \frac{2\delta_k}{\lambda_{5k}} + \left[\frac{\lambda_{2k} [1 - (1 - 2\delta_k)^2]}{1 - 2\delta_k} + \lambda_{4k} \cdot (1 - 2\delta_k) \right]^{-1} \right\}^{-1} \quad (26)$$

Если из доступной совокупности экспериментальных данных и расчётных оценок принять теплопроводность гексагонального нитрида бора h-BN вдоль слоя, минимальную из известных, равную 400 Вт/(м·К), то теплопроводность «нанолуковиц» малой группы BN NS будет изменяться в пределах от 1 до 35 Вт/(м·К) в зависимости от числа слоев в «нанолуковице».

Если теплопроводность h-BN вдоль слоя будет равна 600 Вт/(м·К), то теплопроводность «луковиц» BN NS будет изменяться в диапазоне от 1,3 до 37 Вт/(м·К), если теплопроводность h-BN вдоль слоя будет равна 1000 Вт/(м·К), то теплопроводность наносфер попадёт в диапазон от 2 до 42 Вт/(м·К).

Результаты расчётов представлены на графике (рис. 3).



- 1 - при теплопроводности h-BN вдоль слоя, равной 400 Вт/(м*К);
- 2 - при теплопроводности h-BN вдоль слоя, равной 600 Вт/(м*К);
- 3 - при теплопроводности h-BN вдоль слоя, равной 1000 Вт/(м*К).

Рис. 3. Теплопроводность «луковичных» структур BN NS в зависимости от числа слоев в «нанолуковице» и теплопроводности борофена вдоль слоёв

Список литературы:

1. Особенности структуры частиц нитрида бора, получаемого методом карботермического синтеза / В. И. Ляшенко [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5. – С. 3–6.
2. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride / Yongjun Tian, Bo Xu, Dongli Yu, Yanming Ma, Yanbin Wang, Yingbing Jiang, Wentao Hu, Chengchun Tang, Yufei Gao, Kun Luo, Zhisheng Zhao, Li-Min Wang, Bin Wen, Julong He & Zhongyuan Liu // Nature. – 2013. – Vol. 493. – P. 385–388.
3. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: Справочная книга. – Л.: Энергия, 1974. – С. 104.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕРМОГРАДИЕНТНОГО КОЭФФИЦИЕНТА И ОЦЕНКА ЕГО
ВЛИЯНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ВЛАЖНОГО
ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА**

**Старостин Е.Г., Таппырова Н.И., Кравцова О.Н.,
Иванов В.А., Протодьяконова Н.А.**

ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН
677000, г. Якутск, ул. Петровского, д. 2

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН
677890, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1.

**RESULTS OF THE EXPERIMENTAL MEASUREMENT OF THE
THERMOGRADIENT FACTOR AND ESTIMATION OF ITS IMPACT ON
THE THERMAL RESISTANCE OF WET POROUS MATERIAL**

**Starostin E.G., Tappyrova N.I., Kravtsova O.N.,
Ivanov V.A., Protodyakonova N.A.**

Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the
Russian Academy of Sciences”
2, Petrovskogo str., 677000, Yakutsk

The Institute of Physical and Technical Problems of the North named after
Larionov S.B. the Russian Academy of Sciences
1, Oktyabr'skaya str., 677890, Yakutsk

Под воздействием градиента температуры в пористых телах наблюдается термовлагопроводность – передвижение влаги, которое находит практическое применение, например, при термообработке, сушке материалов [1]. Термовлагопроводность существенную роль играет также в процессах миграции влаги в грунтах, строительных материалах. Проведены экспериментальные исследования термоградиентного коэффициента в пористых материалах в зависимости от влажности.

Ключевые слова: влажность, теплопроводность, термическое сопротивление.

Under the influence of the temperature gradient in porous bodies, thermal and thermal diffusivity is observed - the movement of moisture, which finds practical application, for example, during heat treatment and drying of materials [1]. Thermal moisture permeability also plays a significant role in the processes of moisture migration in soils and building materials. Experimental studies of the

thermogradient coefficient in porous materials depending on humidity have been carried out.

Keywords: humidity, thermal conductivity, thermal resistance.

Термовлагопроводность в уравнениях тепломассопереноса обычно учитывается через термоградиентный коэффициент. Механизмы возникновения термовлагопроводности в зависимости от форм связи влаги и поровой структуры материала очень сложны и разнообразны. Влагосодержание при этом обычно увеличивается в области более низких температур.

Противоречивость литературных данных по термоградиентному коэффициенту не позволяет достоверно оценить вклад термовлагопроводности в общий поток влаги. Недостаточно обоснованно сложилось мнение об его незначительности, в результате чего им в расчетах тепломассообмена пренебрегают.

Термоградиентный коэффициент в общем случае зависит от влагосодержания и температуры тела, наиболее сильна зависимость от влагосодержания и кривая часто имеет остро выраженный максимум [2–4]. Температура влияет незначительно, поэтому этой зависимостью для небольших диапазонов ее изменения можно пренебречь.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального измерения термоградиентного коэффициента в сосновых опилках в зависимости от влажности. Полученные экспериментальные данные аппроксимированы экспоненциальной функцией, которая использована при оценке влияния термовлагопроводности на термическое сопротивление пластины из влажного пористого материала.

Описание экспериментальной установки и методика проведения измерений приведены в работе [3]. Для экспериментального определения термоградиентного коэффициента во влагоизолированном образце поддерживается постоянный перепад температуры до наступления влажностного равновесия, т.е. до прекращения процесса внутреннего перераспределения влаги. Перепад температуры создается с помощью электронагревателя и измеряется медь – копелевой термопарой. Установившиеся к концу опыта градиенты температуры и влагосодержания тела, как правило, противоположны по направлению (знаку). Термоградиентный коэффициент рассчитывается по формуле $\delta = -(\Delta W / \Delta T)_{J_m=0}$, где индекс $J_m = 0$ показывает наступление стационарного состояния.

На рисунке 1 приведены результаты экспериментальных исследований зависимости термоградиентного коэффициента от влажности в сосновых опилках. В сосновых опилках термовлагопроводность ощутимо проявляется

в диапазоне влажности от 20 до 160%. Максимальное значение термоградиентного коэффициента $0,8 \text{ K}^{-1}$ достигается при влажности 72%. Максимальная сорбционная влажность сосновых опилок приблизительно равна 27%. Видно, что термовлагопроводность в основном проявляется при более высоких влажностях.

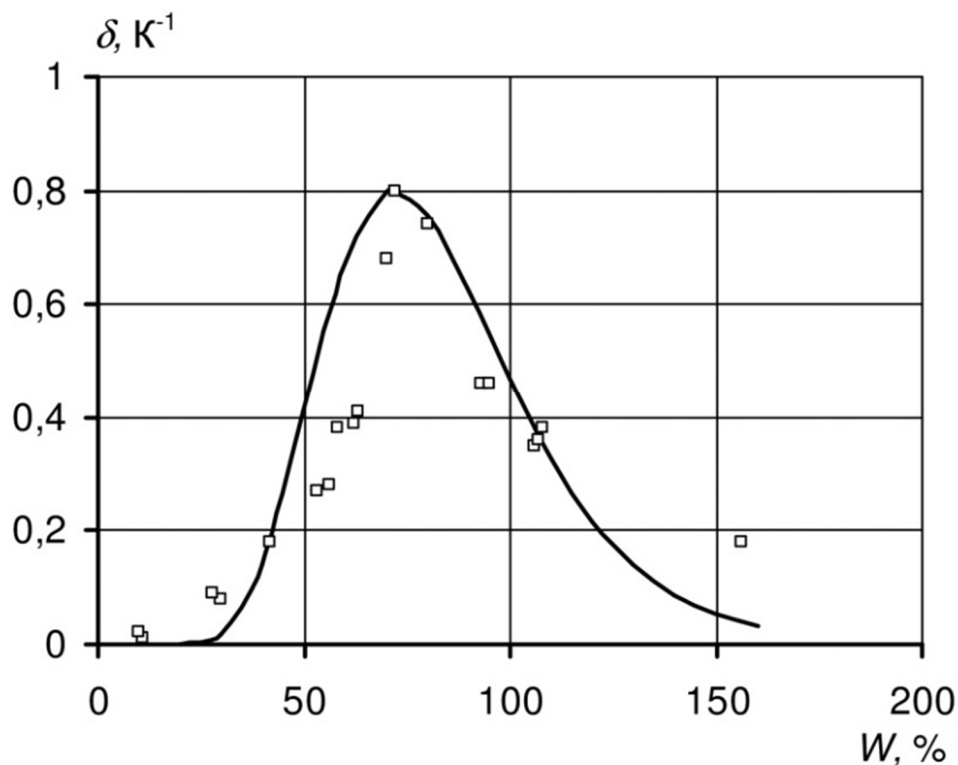


Рис. 1. Зависимость термоградиентного коэффициента от влажности в сосновых опилках. Экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая

В диапазоне сорбционной влажности, особенно в его верхней части, термовлагопроводность также наблюдается, хотя значения термоградиентного коэффициента в этом случае значительно ниже, чем при более высоких влажностях.

Полученные экспериментальные значения термоградиентного коэффициента в исследованном материале позволяют оценить вклад термовлагопроводности в перенос, как влаги, так и теплоты. Анализ показывает, что влияние термовлагопроводности на теплоперенос может быть значительным. В простейшем случае это проявляется в изменении термического сопротивления при перераспределении влаги под влиянием градиента температуры.

Одним из основных показателей теплоизоляционных материалов, характеризующий его тепловые свойства, является термическое сопротивление образца, определяемое как отношение разности температур лицевых поверхностей образца к плотности теплового потока в условиях

стационарного теплового режима [5]. В настоящей работе, полученные экспериментальные данные использованы для оценки влияния перераспределения влаги на термическое сопротивление влажного дисперсного материала.

Рассматривается задача о стационарном линейном тепловом потоке в пластине из влажного дисперсного материала, ограниченной двумя параллельными плоскостями, с учетом перераспределения влаги под воздействием термовлагопроводности. Система дифференциальных уравнений состоит из уравнений теплопроводности

$$\frac{d}{dx} \lambda(W) \frac{dT}{dx} = 0 \quad (1)$$

и термовлагопроводности

$$\delta(W) \frac{dT}{dx} + \frac{dW}{dx} = 0, \quad (2)$$

где T – температура; W – влажность; $\lambda(W)$ – теплопроводность; $\delta(W)$ – термоградиентный коэффициент (K^{-1}).

На поверхностях пластины поддерживаются постоянные температуры

$$T(x_1) = T_1 \text{ и } T(x_2) = T_2, \quad (3)$$

где x_1 и x_2 – координаты поверхностей пластины.

Пластина гидроизолирована, т.е. выполняется условие

$$\int_{x_1}^{x_2} W dx = W_0 (x_2 - x_1), \quad (4)$$

где W_0 – начальная (средняя) влажность материала.

Количественные выкладки проведены с использованием экспериментальных значений термоградиентного коэффициента и теплопроводности сосновых опилок.

Зависимость термоградиентного коэффициента от влажности для исследованного материала аппроксимирована функцией (рис. 1)

$$\delta(W) = A_\delta \exp\left(-\frac{(\ln W - \ln W_m)^2}{B_\delta}\right) \quad (5)$$

где W_m – влажность, при которой достигается максимальное значение термоградиентного коэффициента; $A_\delta = 0,8$ и $B_\delta = 0,2$.

Экспериментальные данные, приведенные в работе Франчука А.У. [6], показывают, что зависимость теплопроводности опилок от влажности является значительной и хорошо описывается линейной функцией

$$\lambda(W) = A + BW, \quad (6)$$

где A и B – постоянные.

В расчетах, результаты которых приведены ниже, приняты следующие значения постоянных $A = 0,139$; $B = 0,00163$.

Используя значение теплового потока, полученное в результате решения данной задачи, определяем термическое сопротивление пластины с учетом перераспределения влаги

$$R = \frac{T_1 - T_2}{q}, \quad (7)$$

где q – тепловой поток через пластину.

Для сравнения рассчитывается термическое сопротивление пластины без учета перераспределения влаги

$$R_1 = \frac{x_2 - x_1}{A + BW_0}. \quad (8)$$

Используя (7) и (8) рассчитывается относительное изменение термического сопротивления в результате перераспределения влаги

$$K = \frac{R - R_1}{R_1} 100\%. \quad (9)$$

Решение задачи проведено при варьировании перепада температуры в пластине $T_1 - T_2$ от 10 до 100° С, начальной влажности W_0 от 10 до 150%, толщины пластины $x_2 - x_1$ от 0,1 до 1 м. Результаты расчета относятся только к положительному диапазону температур. Это связано, во-первых, с тем, что уравнение термовлагопроводности (2) описывает перераспределение влаги без ее замерзания и оттаивания. Достижение стационарного режима при перераспределении влаги, сопровождаемого льдовыделением, не может быть описано в рамках рассматриваемой модели.

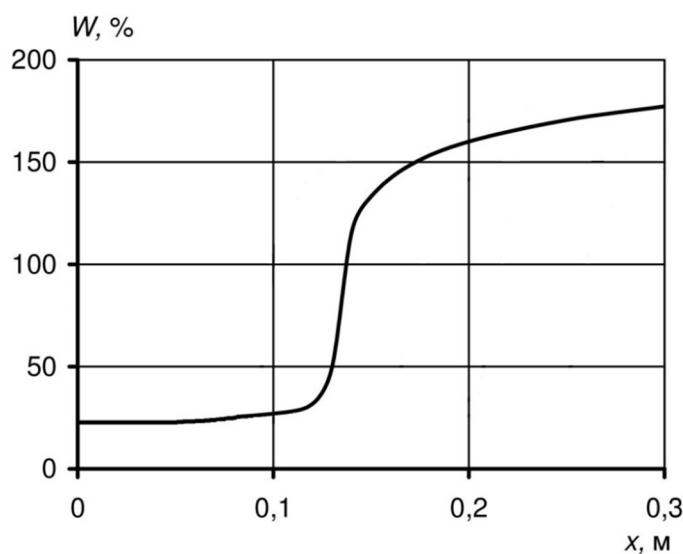


Рис. 2. Распределение влажности по толщине пластины. Толщина пластины 0,3 м, перепад температуры в пластине 40°С

Во-вторых, экспериментальные значения термоградиентных коэффициентов получены также при положительной температуре. Возможность их использования в области отрицательных температур требует дополнительного обоснования.

Результаты вычислений при принятых в задаче условиях показывают, что термовлагопроводность вызывает значительное перераспределение влажности по толщине пластины. При этом распределение влаги по толщине пластины является нелинейным и при определенных условиях образуется узкий участок, внутри которой влажность изменяется очень резко (рис. 2).

Такое перераспределение влаги отражается и в характере изменения температуры по толщине пластины. Температура в пластине изменяется не по линейному закону (рис. 3). Характер температурной кривой определяется не только теплопроводностью и термоградиентным коэффициентом, но и начальной влажностью и перепадом температуры между поверхностями пластины.

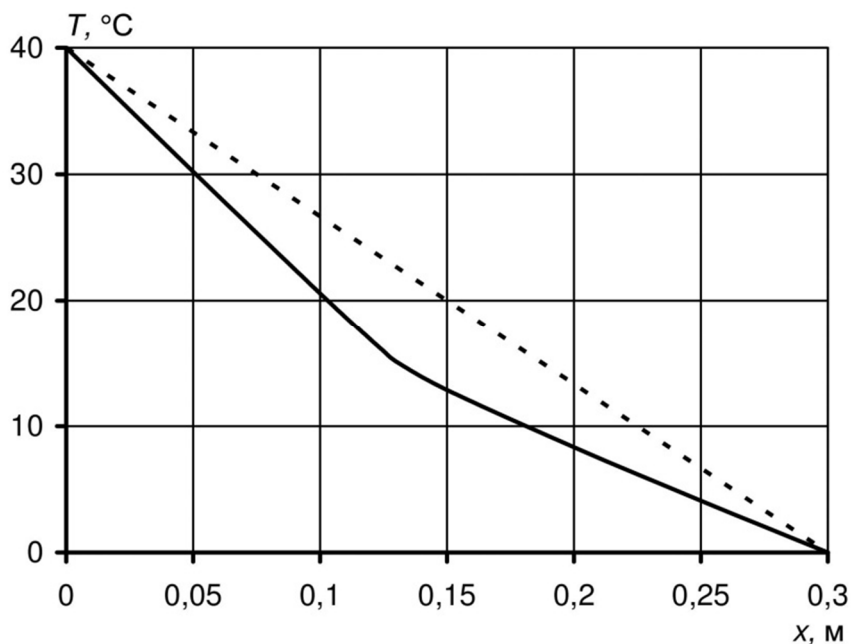


Рис. 3. Изменение температуры по толщине пластины. Начальная влажность 100%, перепад температуры 40°C

Очевидно, что в результате перераспределения влаги теплопроводность материала, которая является функцией влажности, также изменяется в пластине от точки к точке. Характер кривой теплопроводности по толщине пластины является подобным распределению влажности (рис. 4).

Расчеты показывают, что в результате всего этого происходит значительное изменение термического сопротивления пластины. Результаты расчета относительного изменения термического сопротивления в результате перераспределения влаги приведены на рисунках 5 и 6.

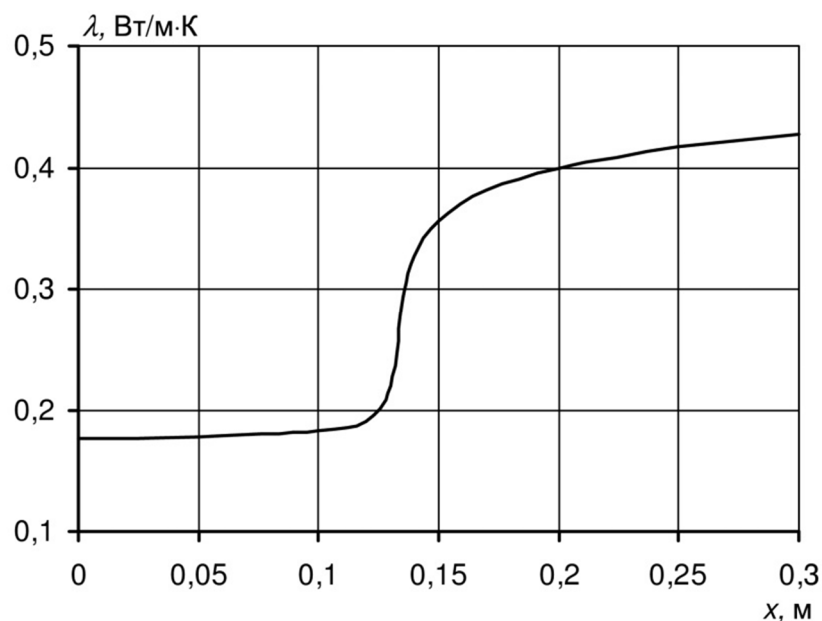


Рис. 4. Изменение теплопроводности по толщине пластины.
Начальная влажность 100%, перепад температуры 40°C

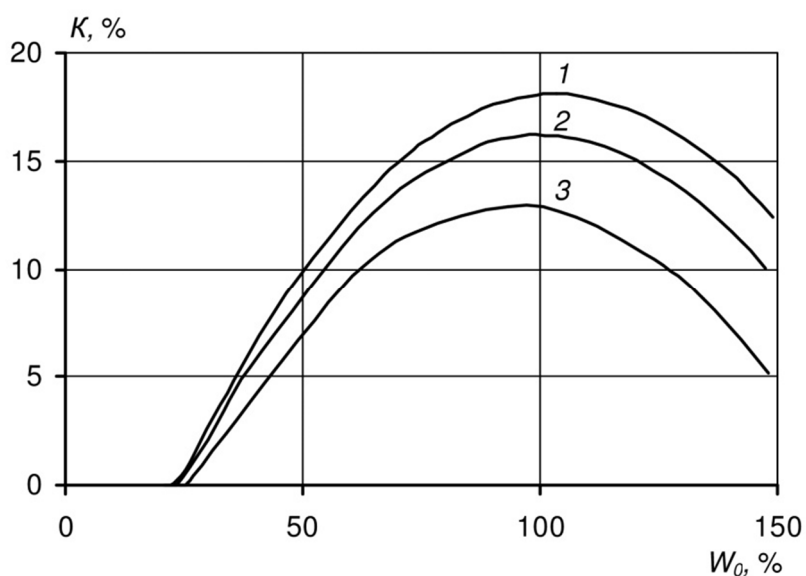


Рис. 5. Зависимость коэффициента K от начальной влажности материала пластины при перепаде температуры: 1 – 60°C, 2 – 40°C, 3 – 20°C. Толщина пластины 0,3 м

Относительное изменение термического сопротивления зависит от начальной влажности материала пластины и перепада температуры. Кривая относительного изменения термического сопротивления при превышении начальной влажности сосновых опилок значения 20-30% резко возрастает и при определенном ее значении (в рассматриваемом случае около 100%) достигает максимума (рис. 5). Дальнейшее повышение начальной влажности ведет к его понижению. Это связано с характером зависимости термоградиентного коэффициента от влажности. Повышение начальной

влажности выше 100% приводит к тому, что распределение влажности в пластине определяется значениями термоградиентного коэффициента, лежащими в интервале правее пика в его зависимости от влажности (рис. 1). В этом интервале термоградиентный коэффициент резко понижается, и именно это проявляется уменьшением относительного изменения термического сопротивления при превышении начальной влажности значения 100% (рис. 5).

Увеличение перепада температуры ведет к повышению относительного изменения термического сопротивления, особенно сильно это проявляется при его малых значениях (рис. 6). Последующее увеличение перепада температуры вызывает более медленный рост относительного изменения термического сопротивления.

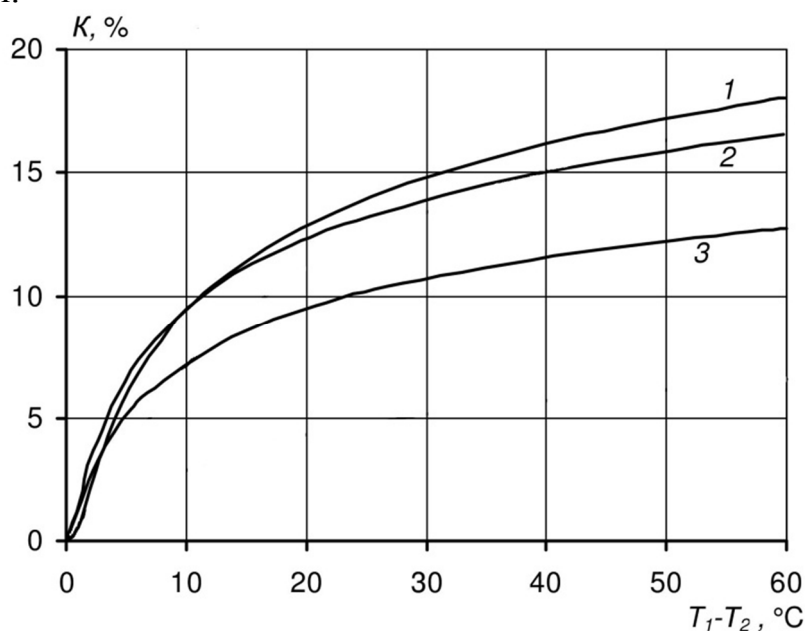


Рис. 6. Зависимость коэффициента K от температуры. Начальная влажность: 1 – 100%, 2 – 80%, 3 – 60%. Толщина пластины 0,3 м

Как показывают результаты расчета (рис. 5 и 6), перераспределение влаги вызывает повышение термического сопротивления пористого материала. Относительное изменение термического сопротивления в результате перераспределения влаги в случае пластины из сосновых опилок является значительным и в определенных условиях достигает 15-18%.

Список литературы:

1. Лыков А. В. Теория сушки // М.: Энергия, 1967. – 471 с.
2. Hansen M.H. Estimation of transfer coefficients in models for coupled heat and transfer in porous media // Technical Report 283–1993. – Building Materials Laboratory. Technical University of Denmark. – Lyngby, 1993. – 135 p.

3. Ефимов С.С. Экспериментальное исследование термодиффузионного переноса поровой влаги // Труды I Евразийского симпозиума. Часть IV. – Якутск, 2002. – С. 76–83.

4. Гамаюнов Н.И., Гамаюнов С.Н., Миронов В.А. Осмотический массоперенос // Тверь, ТГТУ, 2007. – 228 с.

5. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача // М.: Энергия, 1975. – 488 с.

6. Франчук А.У. Таблицы теплотехнических показателей строительных материалов. – М.: Научно – исследовательский институт строительной физики Госстроя СССР, 1969. – с. 21–27.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИМПУЛЬСНОЙ ТЕРМОРЕФЛЕКТОМЕТРИИ НА ОБРАЗЦАХ СЕЛЕНИДА РТУТИ

Котов А.Н., к.ф.-м.н. Старостин А.А., Шангин В.В.

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 107а

APPLICATION OF THE METHOD OF PULSE THERMAL REFLECTOMETRY ON SAMPLE MELUTES SELENIDE

Kotov A.N., ph.d. Starostin A.A., Shangin V.V.

Institute of Thermal Physics Ural Branch, Russian Academy of Sciences

107a, Amundsen str., 620016, Ekaterinburg

Метод импульсной оптоволоконной терморелефлектотметрии [1, с. 136] применен для исследования температурной релаксации приповерхностных слоев полупроводниковых материалов [2, с. 41]. Одноволоконная схема подачи на образец греющего и считывающего излучения позволила проводить измерения на малогабаритных образцах при низких температурах в условиях криостата.

Ключевые слова: терморелефлектотметрия, температурная релаксация.

The method of pulsed fiber-optic thermorelectometry [1, p. 136] was used to study the temperature relaxation of the surface layers of semiconductor materials [2, p. 41]. The single-fiber scheme for supplying heating and readout radiation to the sample allowed measurements on small-sized samples at low temperatures under cryostat conditions.

Keywords: thermorelectometry, temperature relaxation.

Введение

Разработанная методика волоконно-оптической терморелефлектотметрии позволяет исследовать состояния приповерхностных слоев материала по скорости релаксации температурного возмущения, используя два лазерных источника излучения с волоконным выходом. Первый источник излучения с длиной волны 1470 нм генерирует оптический импульс настраиваемой длительности для нагрева поверхности образца за время от 1 до 50 мкс. Второй источник генерирует постоянное излучение с длиной волны 1530 нм меньшей мощности, которое отражается от пятна нагрева и играет роль зондирующего луча. Оба излучения передаются по общему световоду до образца в малогабаритной измерительной ячейке. Используется стандартный кварцевый одномодовый световод с диаметром световедущей жилы 9 мкм. Выходящее из торца световода излучение нагревает на образце площадку

диаметром около 20 мкм. Отраженное от этой площадки зондирующее излучение распространяется по световоду в обратном направлении, отделяется от падающих лучей элементами волоконной системы и подается на фотоприемное устройство, преобразующее оптический сигнал в цифровой вид, пригодный для дальнейшего анализа с помощью компьютера.

Экспериментальная ячейка

Для проведения экспериментов в сосуде Дьюара при температуре жидкого азота была собрана малогабаритная экспериментальная ячейка в трубке диаметром 20 мм.

Стесненные условия размещения образца в ячейке и работа при низких температурах и вакууме не позволяет использовать ручную механическую настройку рабочей характеристики интерферометра, поэтому в качестве подвижной части был использован пьезокерамический элемент. Схематическое изображение системы подстройки с образцом представлено на рисунке 1.

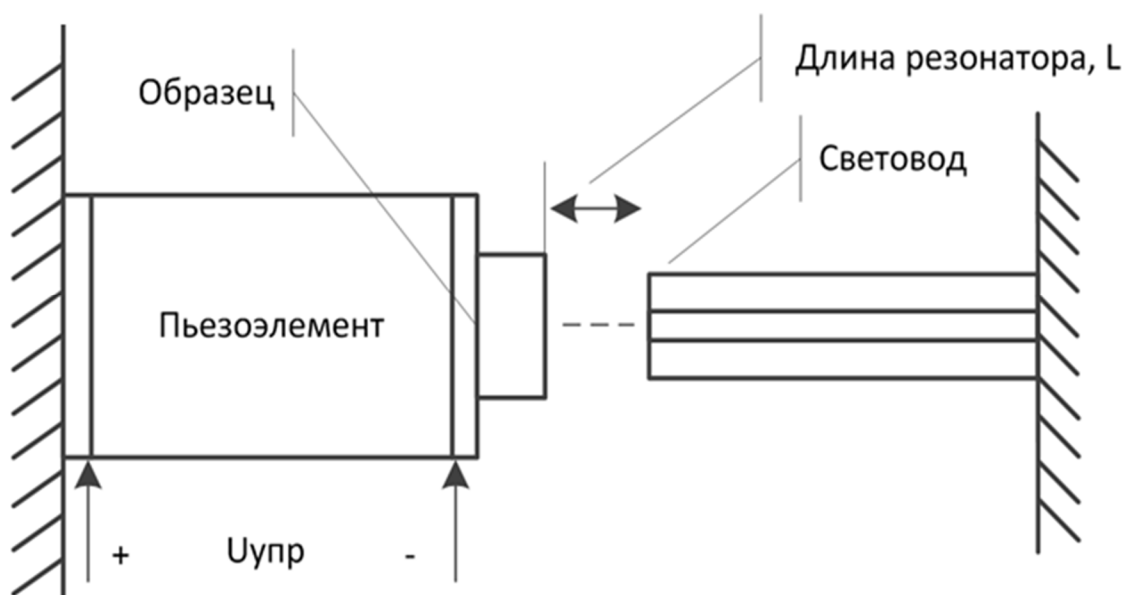


Рис. 1. Система подстройки интерферометра на основе пьезоэлемента

Подавая постоянное напряжение различной величины (до 2кВ), можно смещать образец и управлять длиной резонатора интерферометра в пределах единиц микрометров с целью выбора положения рабочей точки на измерительной характеристике [1, с. 136]. Так как смещение образца для подстройки рабочей характеристики необходимо в пределах длины волны 1,5 мкм, то такая система должна иметь достаточно чувствительную и стабильную механическую характеристику.

Для проведения экспериментов при криогенных температурах необходимо поместить систему подстройки с образцом в сосуд Дьюара. Для

этого была разработана конструкция, схематичное представление которой показано на рисунке 2.

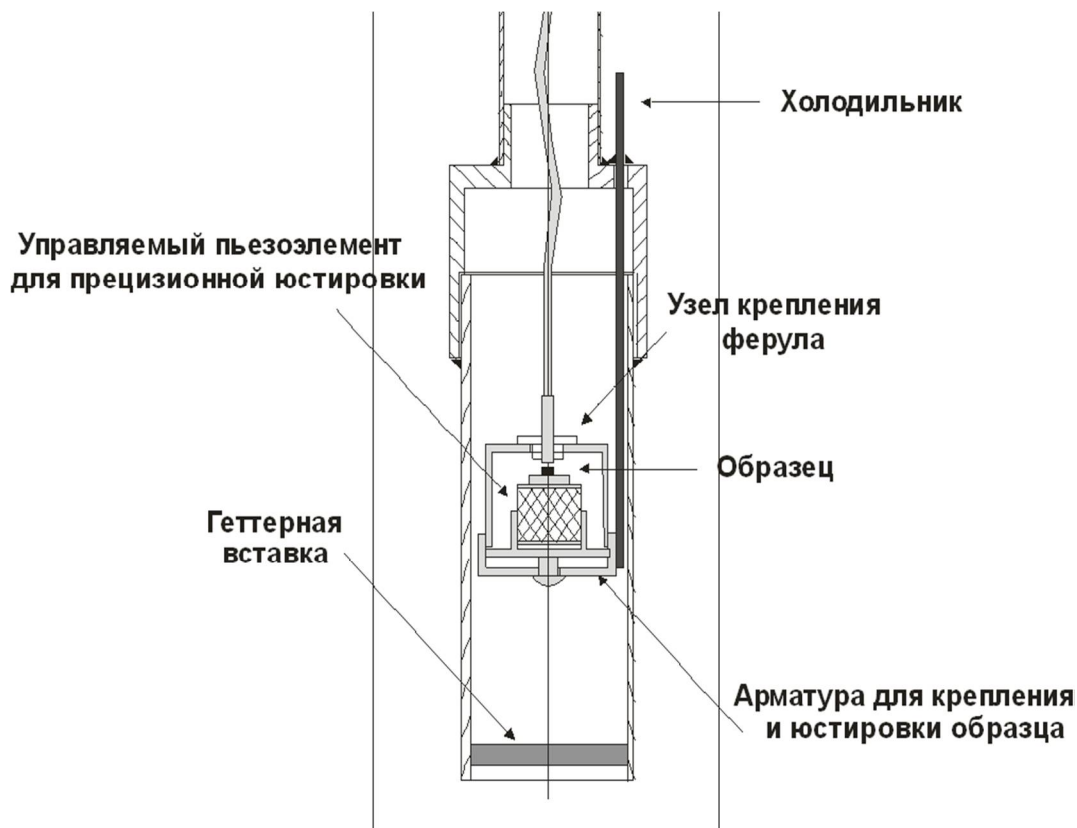


Рис. 2. Экспериментальная ячейка для сосуда Дьюара

Данная конструкция выполнена с некоторыми особенностями. В частности, в ней отсутствуют магнитные материалы для дальнейших экспериментов с воздействием на образец сильных магнитных полей. Контроль температуры образца осуществляется с помощью термпар с выводами на герметичный разъем. К данному разъёму также подключены выводы управления пьезоэлементом.

Результаты

Экспериментальный образец, пригодный для исследования разработанной методикой, должен удовлетворять некоторым условиям. Методика работает при наличии в достаточной степени у образца отражения зондирующего и поглощения греющего излучения. Поэтому материал должен быть оптически непрозрачным в рабочем спектральном диапазоне (около 1,5 мкм).

Для исследования были взяты несколько образцов монокристалла селенида ртути HgSe повышенной чистоты в ходе совместной работы с лабораторией полупроводников ИФМ УрО РАН. Данное вещество принадлежит к классу бесщелевых полупроводников и имеет нетривиальную электронную структуру.

На рисунке 3 показаны кривые температурной релаксации образцов HgSe после действия импульсов нагрева длительностью около 5 мкс в нормальных условиях и при температуре кипения жидкого азота, а также нержавеющей стали марки 12X18H10T в тех же условиях для сравнения.

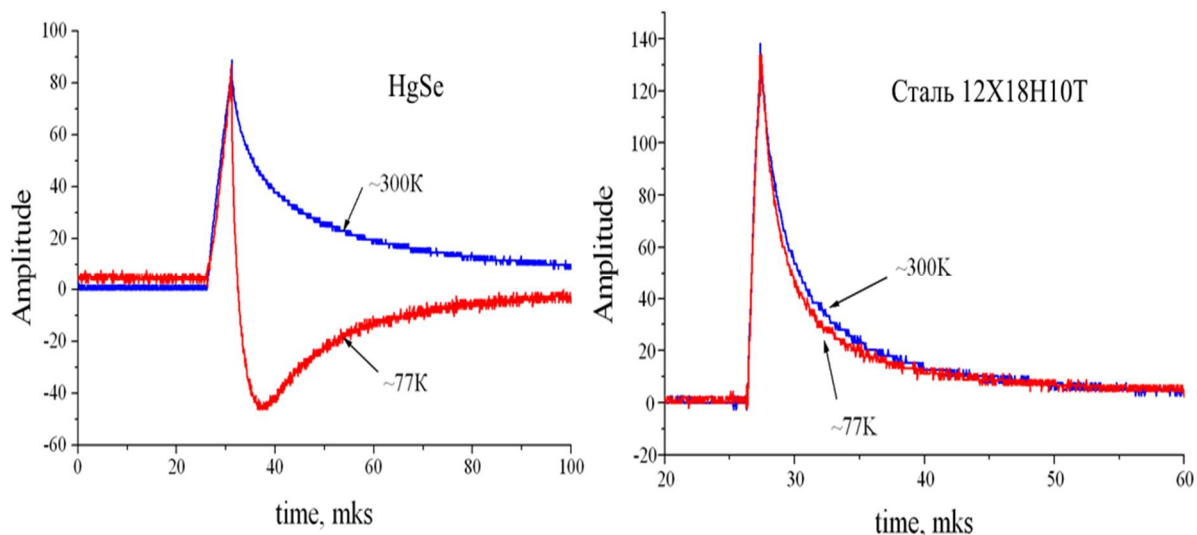


Рис. 3. Температурная релаксация HgSe и 12X18H10T при 77K и 300K

При низких температурах на образцах HgSe наблюдается заметное искажение фототермического сигнала в основном на участке охлаждения (на рис. 3 слева). Проявляется это как резкий провал, затем релаксация сигнала до исходного уровня. Данная особенность поведения характерна при низких температурах для чистых образцов селенида ртути с концентрацией электронов в зоне проводимости менее $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Поведение образцов некоторых других полупроводников и металлов, измеренных тем же способом при 77 К и 300 К, не имеет таких особенностей и подобно зависимостям для сплава нержавеющей стали на рисунке 3 справа. Аномальный характер релаксационных зависимостей в чистых образцах селенида ртути вблизи температуры кипения азота может свидетельствовать об одновременном протекании процессов тепловой и нетепловой природы. Учитывая особенности представленного метода измерения, можно предположить изменение и релаксацию оптических характеристик поверхности образца после импульса локального нагрева. Возможно, наблюдаемое явление связано с временной перестройкой электронной подсистемы полупроводника после воздействия мощного оптического излучения и нагрева приповерхностного слоя.

Список литературы:

1. Старостин А.А., Котов А.Н., Шангин В.В. Разработка устройства для импульсной терморелефлектотрии приповерхностных слоев материалов и покрытий. // Сборник трудов IV Международной научно-технической

конференции «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ», Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2017. – С. 136.

2. Лончаков А.Т., Бобин С.Б., Дерюшкин В.В., Котов А.Н., Старостин А.А., Шангин В.В. Исследование кристаллов селенида ртути с примесями переходного металла термооптическим методом. // Тезисы докладов V Российской конференции «Метастабильные состояния и флуктуационные явления». – Екатеринбург: ИТФУрО РАН, 2017. – С. 41.

**О СОЗДАНИИ ЭТАЛОННОГО КОМПЛЕКСА
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕР ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Корчагина Е.Н., Казарцев Я.В., Варганов В.П., Соловьев И.В.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

**ABOUT CREATING A REFERENCE COMPLEX
FOR DEVELOPING MELT TEMPERATURE MEASURES
BASED ON PURE ORGANIC SUBSTANCES**

Korchagina E.N., Kazartsev Y.V., Varganov V.P., Soloviev I.V.

D.I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM)

19, Moskovsky pr., 190005, St. Petersburg

Создан макет эталонного комплекса, состоящий из двух измерительных установок, обеспечивающих возможность прецизионных измерений температуры плавления и степени чистоты органических веществ, планируемых к утверждению в качестве мер температуры плавления. Проведены экспериментальные исследования макета, в результате которых аттестован по температуре плавления и степени чистоты ряд чистых органических веществ, в том числе: бензофенон, бензойная кислота, кофеин.

Ключевые слова: криометрический анализ, степень чистоты, температура плавления.

A model of the reference complex has been created, consisting of two measuring facilities that provide the possibility of precision measurements of the melting point and purity level of organic substances, which are planned to be approved as measures of the melting point. Experimental studies of the layout were carried out, as a result of which a number of pure organic substances, including benzophenone, benzoic acid, caffeine, were certified for the melting point and degree of purity.

Keywords: cryometric analysis, purity, melting point.

Цель работы – разработка мер температуры плавления на основе высокочистых органических веществ с целью повышения уровня метрологического обеспечения средств измерений температуры плавления, применяемых на предприятиях в сфере медицины, биологии, производства парфюмерно-косметической продукции. На основе полученных результатов в дальнейшем возможна разработка стандартных образцов на основе чистых органических веществ, включающих аттестованные значения температуры

плавления, суммарной молярной доли примесей, определяемой методом криометрического анализа.

В рамках темы НИОКР проведен первый этап мероприятий по созданию эталонного комплекса (рис. 1), состоящего из двух измерительных установок, расширяющих возможности использования метода криометрического анализа степени чистоты органических веществ.



Рис. 1. Общий вид эталонного комплекса

Основа эталонного комплекса – установка «Криан» с ячейкой плавления на основе конструкции сосуда Дьюара (рис. 2). Установка реализует метод криометрического анализа степени чистоты органических веществ способом плавления, осуществляемого при постоянном тепловом потоке. Диапазон молярной доли основного компонента анализируемых твердых органических веществ составляет от 99 до 99,995 % при температуре плавления в диапазоне от +40 до +200°C.



Рис. 2. Ячейки плавления установки «KRIAN» на основе сосуда Дьюара

Установка «Криан» является модернизированной версией эталонной установки криометрического анализа бензойной кислоты марок «К-1» и «К-3», входящей в состав Государственного первичного эталона единиц энергии сгорания (ГЭТ 16–2018).

В основе установки «Криан» находится ячейка плавления, в которой размещены: датчик температуры, ампула с исследуемым веществом, датчик теплового потока и сборка из нагревателя и системы охлаждения ампулы (рис. 3).

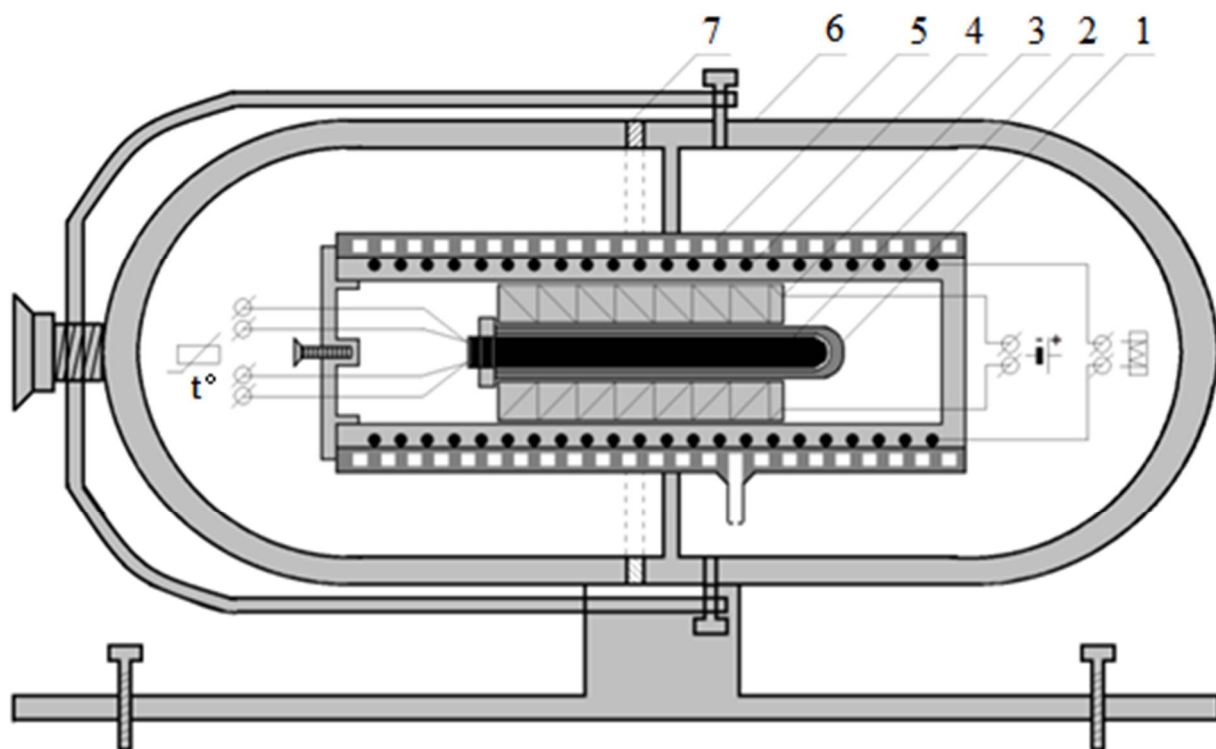


Рис. 3. Устройство ячейки плавления установки «KRIAN»

Исследуемое вещество помещается в герметичную металлическую ампулу (1), где располагается тонким слоем между внутренней стенкой ампулы и наружной стенкой оболочки, в которой размещен платиновый термометр сопротивления (2) номиналом 50 Ом.

Ампула располагается во внутренней полости датчика теплового потока (3). Датчик теплового потока, в свою очередь, размещается во внутренней полости сборки нагревателя и охладителя (4, 5). Источник питания Agilent E3632A (рис. 4) задействован в системе автоматического регулирования постоянного теплового потока и осуществляет управление нагревателем ячейки.

Ячейка плавления представляет собой сосуд Дьюара (6) с разъемным корпусом на уплотнении (7), предназначенный для минимизации тепловых воздействий окружающей среды на объект измерений.

Процессами измерений и нагрева управляет персональный компьютер с модульным программным обеспечением, разработанным для обеспечения функциональности эталонного комплекса. Программное обеспечение реализует алгоритм обработки кривых плавления чистых органических веществ [1, с. 86], основанный на способе линейной аппроксимации функций методом наименьших квадратов.

Процесс обработки состоит из двух этапов. На первом этапе проводится интерполяция линейных участков нагрева твердой и жидкой фазы вещества с целью получения зависимости обратной доли жидкой фазы от температуры для участка кривой, соответствующей процессу плавления вещества. Последующая линейная аппроксимация полученной функции в области, соответствующей наступлению термодинамического равновесия, позволяет произвести расчет суммарной молярной доли примеси (степени чистоты) вещества с известной криоскопической постоянной, расчет температуры плавления вещества, расчет криоскопического понижения температуры плавления.

Вторая установка эталонного комплекса (присутствует на рис. 4) предназначена для дублирующих (контрольных) измерений температуры классическим для термометрии способом плавления органических веществ, помещаемых в термостат. Установка функционирует на основе прецизионного сухоблочного термостата (калибратора температуры). Эталоном температуры служит прецизионный платиновый термометр сопротивления номиналом 100 Ом, помещаемый в ампулу из молибденового стекла и находящийся в непосредственном контакте с веществом. Ампула, располагаемая в термостате вертикально, снабжена закрывающейся пробкой и центрирующими шайбами для фиксации положения датчика температуры. Определение температуры плавления производится на кривой плавления в точке изменения знака производной (в точке перегиба). Реализованный в данном исследовании диапазон измерений температуры плавления органических веществ – от комнатной температуры до +250 °С.

Измерительная система комплекса функционирует на основе прецизионного мультиметра Keithley 2002 со встраиваемой электронной платой-коммутатором Keithley 2001 T-Scan Card, реализующего функции измерения температуры и ЭДС датчика теплового потока.

Подключение термометров сопротивления к измерительной системе осуществляется по 4-х проводной схеме. Характеристики применяемых датчиков температуры позволяют обеспечить неопределенность измерений температуры плавления чистых органических веществ, не превышающую 0,1 °С в заявленном диапазоне измерений. Выбор прецизионных термометров сопротивления с платиновыми чувствительными элементами в качестве датчиков температуры является предпочтительным с учетом их высокой

точности и стабильности, широкого диапазона измеряемых температур, реализации прецизионных методов обеспечения прослеживаемости к температурной шкале МТШ-90 при использовании стандартных способов градуировки, или некоторых модифицированных [2, с. 34].

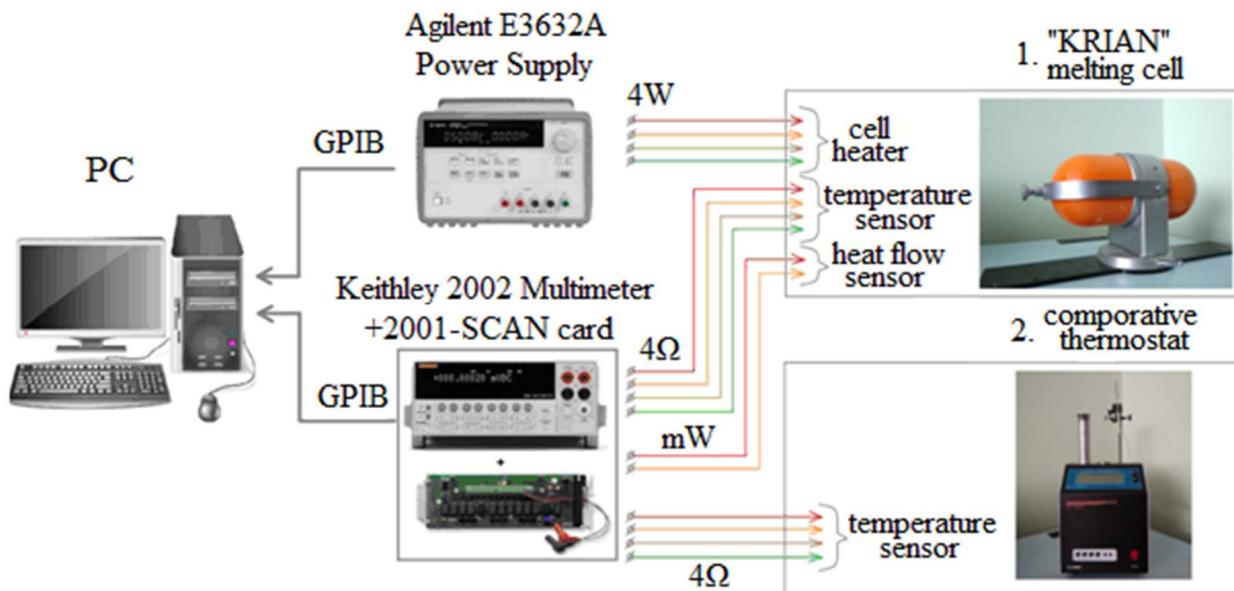


Рис. 4. Структурная схема эталонного комплекса

В результате экспериментальных исследований аттестован по температуре плавления и степени чистоты ряд чистых органических веществ в диапазоне наибольшей практической значимости от +48 до +236 °С (таблица 1), и проведена оценка пригодности исследуемых веществ к использованию в качестве мер температуры.

Таблица 1

Сравнение результатов измерения температуры плавления веществ, полученных на двух установках

Вещество	Температура плавления, °С		
	Установка «Криан»	Установка на основе сухоблочного термостата	Литературные данные
бензофенон	48,34	–	48,1 – 48,3
ванилин	81,51	–	81 – 83
бензойная кислота	122,37	122,37	122,4
янтарная кислота	182,86	182,76	183
антрацен	–	215,95	216 – 218
сахарин	–	224,53	225 – 229
кофеин	–	235,91	234 – 236,5

Установлено, что результаты измерений температуры плавления двумя различными методами совпадают в пределах 0,1 °С и сопоставимы со значениями, приведенными в литературных данных. Дополнительно на

установке «Криан» было проведено исследование воспроизводимости температуры плавления бензойной кислоты марки «К-3». По результатам серии из 6 экспериментов достигнуто среднеквадратическое отклонение, не превышающее 4 мК. Полученные результаты позволяют перейти к выполнению второго этапа НИОКР, в ходе которого запланировано создание опытного образца эталонного комплекса и проведение его приемочных испытаний.

Исходя из требований к химической и оптической стабильности в течение процесса плавления, а также требований к воспроизводимости температуры плавления и степени чистоты, пригодными для утверждения в качестве мер температуры плавления признаны: бензофенон, бензойная кислота, кофеин.

Также установлено, что процесс плавления органических веществ имеет существенные отличия от процесса плавления металлов и эвтектических сплавов, широко применяемых в качестве реперных точек температурной шкалы МТШ-90. Основные отличия связаны с иными условиями достижения термодинамического равновесия, обусловленными отличием теплофизических свойств органических веществ, в частности, величин их удельной теплопроводности и теплоемкости.

Плавление органических веществ классическим для термометрии способом – в термостате – имеет существенные недостатки, связанные, в первую очередь, с отсутствием продолжительного равновесия термодинамической системы «вещество - раствор», а также невозможностью обеспечить условия поддержания такого равновесия. В связи с этим, измерительные установки такого типа, позволяющие оценить только температуру плавления (без оценки степени чистоты), не рекомендованы авторами статьи к использованию в качестве эталонных при исследовании органических веществ.

Перечисленных недостатков позволяет избежать конструкция и принцип действия установки криометрического анализа «Криан» с ячейками плавления на основе конструкции сосуда Дьюара. К значимым преимуществам используемого метода и конструкции установки следует отнести:

- метод позволяет сочетать возможности определения суммарной молярной доли примеси, температуры плавления чистого (гипотетически без примеси) и данного (с текущей долей примеси) вещества в одной измерительной установке;

- процесс плавления вещества в установке протекает при постоянном тепловом потоке от нагревателя к ампуле, что позволяет с достаточной точностью оценить долю жидкой фазы вещества в конкретный момент времени, необходимую впоследствии для расчета температуры плавления вещества и его степени чистоты;

– расположение ампулы и толщина слоя вещества позволяют избежать эффектов неоднородности расплава, наблюдаемых при плавлении значительной массы навески вещества в термостате в отсутствие термодинамического равновесия.

Перспективой развития метода является совершенствование криометрической установки, реализующей статический метод измерений температуры плавления и степени чистоты, основанный на принципе ступенчатого нагрева [3, с. 256]. Кроме степени чистоты и температуры плавления, такая установка позволит проводить измерения интегральной теплоты и энтальпии плавления вещества, что особенно актуально для решения задач современной термохимии, калориметрии, прецизионного термического анализа и научных исследований.

Список литературы:

1. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ / Ю.И. Александров. – Л.: Химия. – 1975. – 160 с.
2. Моисеева Н.П. Выбор интерполяционного уравнения для платинового термометра сопротивления / Н.П. Моисеева // Измерительная техника : Научно-технический журнал. – 2010. – № 6.
3. Александров Ю.И. Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе / Ю.И. Александров. – С.-Петербург, 2003. – 304 с.

**ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ ПРЯМЫМ И
КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ НА ПРИМЕРЕ ТВЕРДОГО
РАСТВОРА Mg_2Si-Mg_2Sn**

Самусевич К.Л.^{1,2}, Исаченко Г.Н.^{1,2}, Константинов П.П.²

¹Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

**MEASUREMENT OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MEDIUM
TEMPERATURE THERMOELECTRICS BY DIRECT AND INDIRECT
METHOD ON THE EXAMPLE OF SOLID SOLUTION Mg_2Si-Mg_2Sn**

Samusevich K.L.^{1,2}, Isachenko G.N.^{1,2}, Konstantinov P.P.²

¹ ITMO University

49, Kronverkskiy pr., 197101, St. Petersburg

² Ioffe Physical-Technical Institute
26, Politekhnikeskaya str., 194021, St. Petersburg

Данные о теплофизических свойствах термоэлектрических материалов играют важную роль при исследовании их эффективности. В настоящее время существует два подхода по определению теплопроводности материала: стационарный и нестационарный. Каждый из указанных методов имеет свои источники неопределенности, которые в конечном итоге сказываются на точности измерений. Наиболее надежным методом является стационарный, но на измерение одного образца может уходить до нескольких дней. Поэтому для ускорения этого процесса все чаще применяется нестационарный метод или метод лазерной вспышки. Таким образом, важно провести сравнительный анализ данных методов для оценки возможности применения метода лазерной вспышки для измерения твердых растворов Mg_2Si-Mg_2Sn .

Ключевые слова: теплопроводность, термоэлектрические материалы, метод лазерной вспышки.

Data on the thermophysical properties of thermoelectric materials play an important role in the study of their effectiveness. Currently, there are two approaches to determine the thermal conductivity of a material: stationary and non-stationary. Each of these methods has its own sources of uncertainty, which ultimately affect the accuracy of measurements. The most reliable method is stationary, but it can take up to several days to measure one sample. Therefore, to accelerate this process, the non-stationary method or the laser flash method is

increasingly used. Thus, it is important to conduct a comparative analysis of these methods to assess the feasibility of applying the laser flash method for measuring Mg₂Si-Mg₂Sn solid solutions.

Keywords: thermal conductivity, thermoelectric materials, laser flash method.

В основе работы термоэлектрических генераторов лежит эффект Зеебека. Но для эффективного преобразования энергии помимо высоких значений коэффициента термоэдс материалы ветвей генератора должны одновременно обладать и низким сопротивлением, и низкой теплопроводностью. Измерение этих свойств позволяет предсказать насколько эффективными будут устройства, собранные из исследуемых материалов. Для термоэлектрического материаловедения важным является достоверное определение таких электрических и теплофизических свойств как коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности. Если измерение первых двух параметров относительно просто и выполняются с высокой точностью, то неопределенность при измерении теплопроводности может быть существенной.

Существуют несколько методов измерения коэффициента теплопроводности, которые можно разделить на два вида: прямой и косвенный. Из прямого метода коэффициент теплопроводности определяется непосредственно в результате измерений, в то время как при помощи косвенного метода опосредовано через ряд зависимых параметров. При этом неопределенность измерения в последнем случае естественно возрастает. Экспериментально сравнить результаты измерения теплопроводности различными методами на образцах твердых растворов Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} и Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} было целью данной работы.

В основе абсолютного стационарного метода измерения теплопроводности лежит закон Фурье. Теплопроводность определяется непосредственно из соотношения

$$Q = \lambda \Delta T \quad (1)$$

при известном тепловом потоке Q и разности температуры ΔT . Сложная конструкция градиентной печи направляет весь тепловой поток через образец и главным источником погрешности становятся неучтенные и паразитные потоки тепла. К недостаткам такого метода можно отнести требование к размерам образца и длительное время измерения необходимое для установления равновесия. Измерение теплопроводности производилось на установке, подробно описанной в работе Петрова А.В.[1].

Представителем косвенного способа измерения теплопроводности является метод лазерной вспышки [2]. В качестве параметров, определяющих значение теплопроводности, выступают: температуропроводность (α),

удельная теплоемкость (c_p) и плотность (ρ). Между собой они связаны следующим соотношением:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T). \quad (2)$$

Неопределенность каждого из параметра дает суммарную погрешность при вычислении теплопроводности.

Для измерения теплопроводности методом лазерной вспышки использовалась установка Linseis XFA 500 (Германия) [3]. Суть метода заключается в облучении исследуемого образца высокоинтенсивным коротким импульсом лучистой энергии. Эта энергия поглощается фронтальной поверхностью образца, что приводит к его нагреву. Вызванный импульсом подъем температуры на обратной стороне образца записывается на термограмме, из которой по скорости нагрева вычисляется коэффициент температуропроводности из выражения:

$$\alpha = 0,1388 \frac{l^2}{t_{0,5}}, \quad (3)$$

где α – температуропроводность, $\text{см}^2/\text{с}$; l , $t_{0,5}$ – толщина образца (см) и время пятидесятипроцентного увеличения температуры на обратной стороне образца, с.

Возможности описанной измерительной установки также позволяют определить удельную теплоемкость исследуемого образца, необходимую для расчета теплопроводности. В данном случае используется сравнительный метод.

При облучении образец нагревается на температуру:

$$\Delta T = \frac{E}{mc_p}, \quad (4)$$

где E – энергия импульса, m – масса образца, c_p – удельная теплоемкость.

Вычисление теплоемкости производится относительно эталонного образца с известной теплоёмкостью (в нашем случае использовался графит). Зная температуру нагрева, при облучении эталона и измеряемого образца импульсом с одинаковой энергией, удельную теплоемкость рассматриваемого материала можно рассчитать по формуле:

$$c_{p \text{обр.}} = \frac{c_{p \text{эт.}} \Delta T_{\text{эт.}} m_{\text{эт.}}}{\Delta T_{\text{обр.}} m_{\text{обр.}}}, \quad (5)$$

где в числителе параметры эталона, а в знаменателе температура и масса исследуемого образца.

При использовании описанного метода, источником неопределенности может служить неравномерность графитового покрытия образца, что отражается на степени его черноты и, как следствие, приводит к неполному поглощению энергии (E). Поэтому важной задачей является оценка неопределенности измерения удельной теплоемкости данным методом.

Для этого дополнительно были подготовлены образцы диаметром 4 мм и толщиной 1 мм для измерения на дифференциальном калориметре Netzsch DSC 204.

На рисунке 1 представлены результаты измерения образцов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, выполненные на установках XFA 500 и DSC 204. По полученным характеристикам видно, что установка XFA 500 дает заниженные значения теплоемкости. При этом наибольшее расхождение (около 10%) наблюдается при низких температурах. Также стоит обратить внимание на различие в характере поведения зависимостей. На установке XFA 500 наблюдается сильная зависимость теплоемкости от температуры, что не так выражено на установке DSC 204. Указанные расхождения можно объяснить неточностью регистрации сигнала на установке XFA 500 при низких температурах.

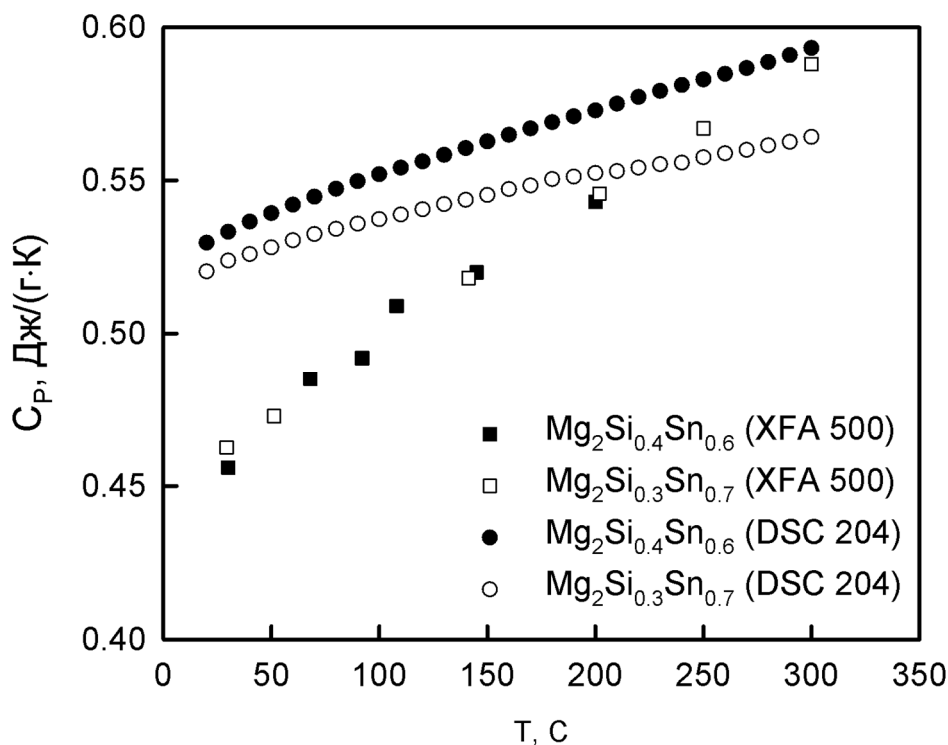


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости, полученная на установке XFA 500 и DSC 204

Последним параметром для получения теплопроводности является плотность рассматриваемого образца, которая определялась методом гидростатического взвешивания.

Для проведения эксперимента из единого слитка твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ вырезались образцы квадратного сечения с размерами $7 \times 7 \times 18$ мм для измерения стационарным методом и диски диаметром 12,7 мм и толщиной 2,3 мм для апробирования метода лазерной вспышки.

Полученные образцы измерялись прямым и косвенным методом от комнатной температуры до 400 °С. Результаты полученных измерений представлены на рисунке 2.

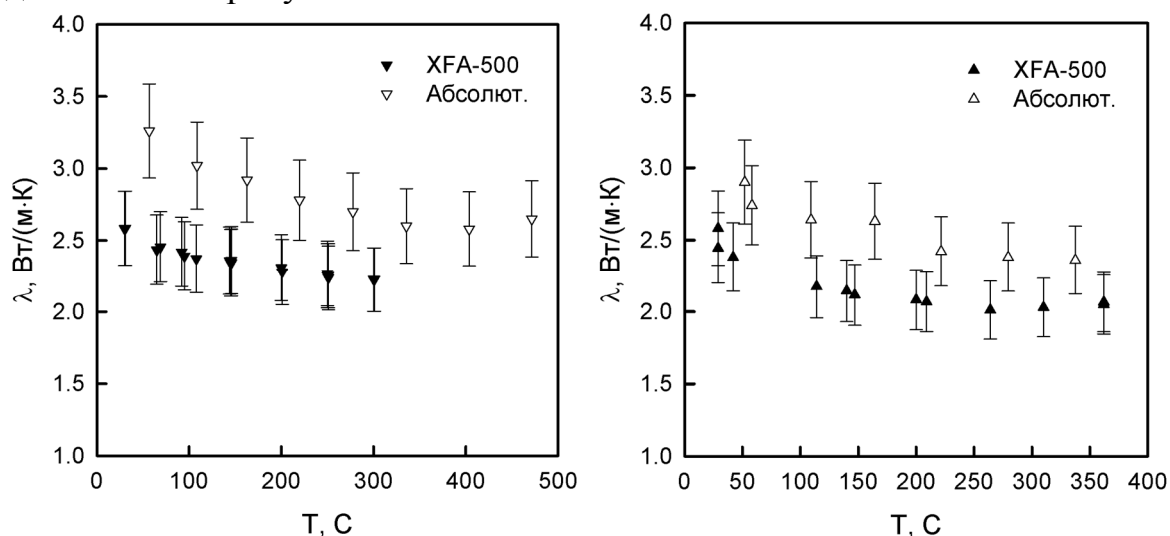


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности прямым и косвенным методом твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, соответственно

Как видно из приведенных графиков, значения теплопроводности, полученные методом лазерной вспышки, занижены относительно стационарного метода как для $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, так и для $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$. Для второго состава мы видим перекрытие диапазона неопределенности измерений по всему диапазону измерений. Неопределенность измерений в данном случае не превышает 10%, как и заявлено в техническом паспорте установки. Обратная ситуация наблюдается с твердым раствором $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Здесь разница в значении коэффициента теплопроводности при комнатной температуре достигает 20%. Как было отмечено ранее, это может быть вызвано неточностью регистрации сигнала и наличием паразитных тепловых потоков, которые искажают показания.

Полученные сравнительные данные по теплоемкости и теплопроводности твердых растворов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ показывают, что, используя метод лазерной вспышки, значения рассматриваемых параметров получаются заниженными, что может привести к завышенным значениям эффективности материала.

Список литературы:

1. Петров А.В. Методики измерения теплопроводности полупроводников при высоких температурах Термоэлектрические свойства полупроводников. Сборник трудов I и II совещаний по термоэлектричеству / Под ред. В.А. Кутасова. М. –Л.: Изд. АН СССР. – 1963. с. 27–35.

2. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., A Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, *Journal of Applied Physics*, 32 (9), 1961, pp. 1679–1684.

3. Новотельнова А.В., Асач А.В. Лаборатория исследования свойств термоэлектрических материалов // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. Материалы VI международной научно-технической конференции. – Санкт-Петербург. НИУ ИТМО; ИХБТ, 2013, с. 206–208.

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ВЛАГИ НА ТЕПЛООБМЕН ПРИ
ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ ПРОВОЛОЧНОГО ЗОНДА
В ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ**

Лукьянов К.В., Котов А.Н., к.ф.-м.н. Старостин А.А., Скрипов П.В.

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 107а

**EFFECT OF PRESSURE AND MOISTURE ON THE HEAT EXCHANGE
AT PULSE HEATING OF THE WIRE PROBLEM IN PROTECTIVE
HYDROCARBONS**

Lukyanov K.V., Kotov A.N., Ph.D. Starostin A.A., Skripov P.V.

Institute of Thermal Physics Ural Branch, Russian Academy of Sciences

107a, Amundsen str., 620016, Ekaterinburg

*Исследования поддержаны Российским научным фондом, проект 19-19-00115.
Research supported by the Russian Science Foundation, the project 19-19-00115.*

В данной статье представлены результаты исследования предельных углеводородов (гексан, декан и гексадекан) с различным влагосодержанием двухимпульсным методом при различном давлении. Оценивалось влияние влаги и давления на теплообмен в этих углеводородах ниже температуры спонтанного вскипания. Показано значительное влияние малых добавок влаги на теплообмен.

Ключевые слова: предельные углеводороды, вскипание, двухимпульсный метод.

This article presents the results of a study of saturated hydrocarbons (hexane, decane, and hexadecane) with different moisture content using the dual-impulse method at different pressures. The effects of moisture and pressure on the heat transfer in these hydrocarbons were estimated below the spontaneous boiling point. A significant effect of small additions of moisture on heat transfer is shown.

Keywords: saturated hydrocarbons, boiling up, two-pulse method.

Введение

Процессы импульсного тепловыделения и перепады давления в различных структурных элементах силовых агрегатов характерны для современной техники [1, с. 482]. Углеводороды присутствуют в двигателях, реактивных установках и других силовых агрегатах в качестве смазки, диэлектрических изоляторов или топлив. Резкий локальный нагрев (перегрев) и изменение давления в системах, заполненных этими углеводородами характерен для подобных агрегатов. Самое распространенное вещество,

которое беспокоит технологов и может попасть в подобные системы – это вода в виде капель или пара.

Цель работы заключается в исследовании влияния давления и влияния малых концентраций влаги на тепловые процессы при импульсном нагреве проволочного зонда вблизи температуры спонтанного вскипания распространенных предельных углеводородов (гексан, декан, гексадекан). Данная работа является продолжением исследования влияния влаги на теплообмен в предельных углеводородах [2, с. 107].

Аппаратурная часть

Для реализации данного подхода была разработана установка (рис. 1), включающая в себя камеру давления с манометром, ячейку с исследуемой жидкостью и устройство нагрева зонда и сбора данных [3, с. 47].

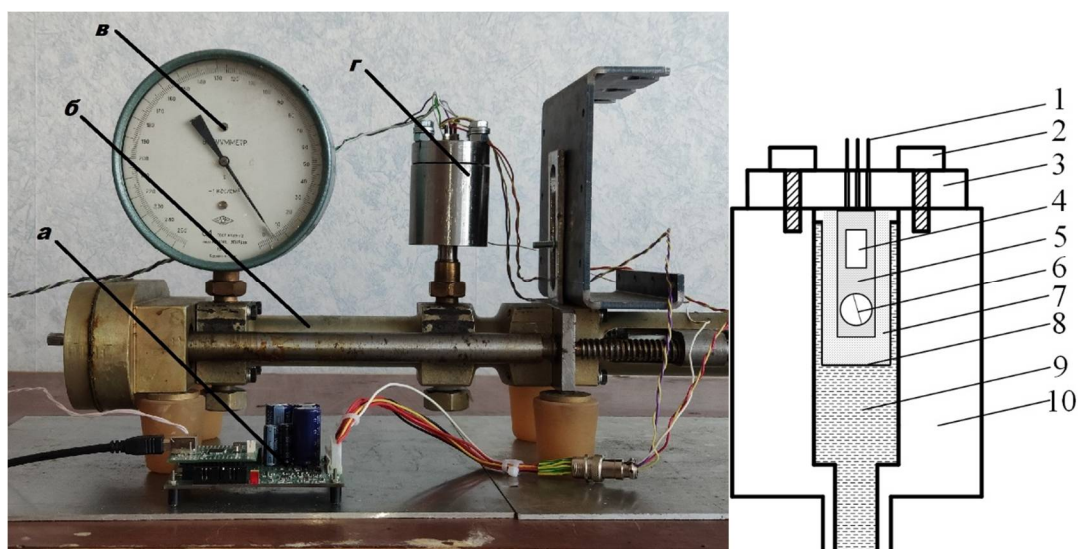


Рис. 1. Камера давления слева и блок-схема устройства измерительной ячейки справа.

Обозначения: а – устройство нагрева, б – поршень, в – манометр (вакуумметр), г – измерительная ячейка; 1 - Токоподводы, 2 – крепежные болты, 3 – крышка камеры давления, 4 – датчик температуры объема жидкости, 5 – текстолитовая плата зонда, 6 – проволочный зонд, 7 – исследуемая жидкость, 8 – фторопластовый стакан, 9 – гидравлическая жидкость, 10 – корпус камеры давления

Камера давления представляет собой поршень, заполненный гидравлической жидкостью, манометр (вакуумметр) и измерительную ячейку, гидравлически соединенную с манометром. Поршень позволяет создавать внутри ячейки как избыточное давление, так и разрежение. Ячейка изготовлена из тонкого легкосжимаемого материала – фторопласта, который с внешней стороны контактирует с гидравлической жидкостью, а с внутренней стороны контактирует с исследуемой жидкостью. Внутри ячейки помимо исследуемой жидкости находится зонд с тонкой платиновой проволочкой и датчик температуры объема жидкости. Устройство нагрева зонда и сбора данных, подключенное к ПК через USB, выполняет нагрев платинового зонда

импульсом тока и одновременно измеряет его температуру. Величины токов на первом и втором импульсе могут настраиваться под измеряемый образец жидкости.

Экспериментальная часть

В предварительных опытах на образцах с примесями были замечены аномальные изменения температуры зонда вблизи температуры вскипания, которые не наблюдались в чистых образцах. Для более подробного исследования были взяты предельные углеводороды, составляющие основу распространенных топливных смесей. В исследовании участвовали следующие предельные углеводороды: н-декан, н-гексан и н-гексадекан. Эти углеводороды были предварительно осушены с помощью силикагеля до влагосодержания 5г/т. Уровень влагосодержания был оценен методом Краля Фишера. Каждый углеводород с данным влагосодержанием был заправлен в отдельную ячейку для исследования. Из осушенных образцов были также получены увлажненные через паровую фазу образцы с влагосодержанием 35г/т. Уровень влагосодержания также был оценен методом Краля Фишера. Эти образцы также были заправлены в отдельную ячейку.

Платиновый зонд нагревался двухимпульсным методом [4, с. 662] при различном внешнем давлении. Диапазон исследуемых давлений от 0,8 атм до 40 атм. На рисунке 2 представлен график влияния давления на термограммы влажного и сухого гексадекана.

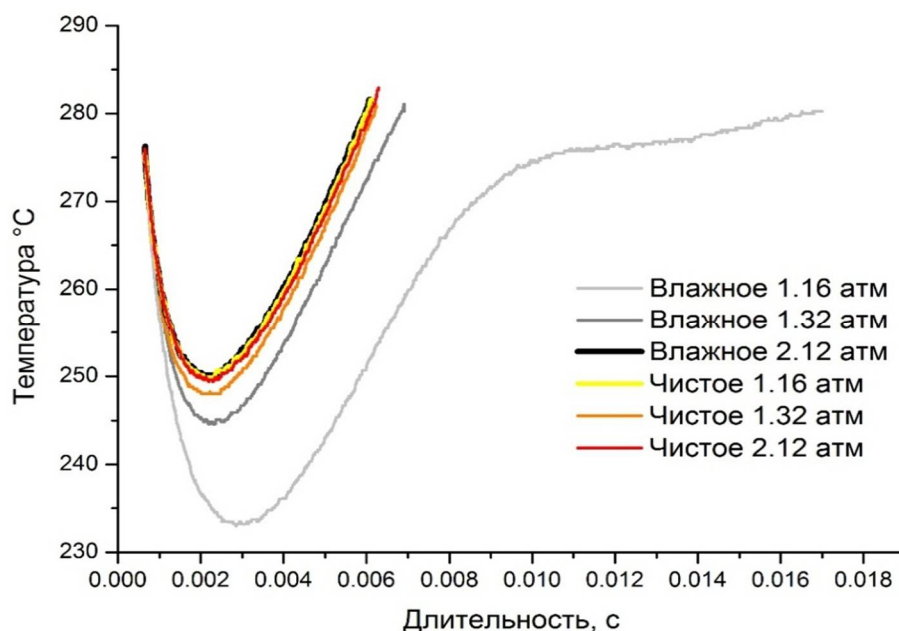


Рис. 2. Влияние давления на теплообмен в сухом и влажном гексадекане

Незначительное увеличение давления сильно сказывается на теплообмен. Увеличение давления на 1 атмосферу нивелирует влияние влаги в данных температурных условиях. С ростом давления эффект влияния влаги полностью

исчезает. Например, для гексадекана при 7 атмосферах нет различия в термограммах (рис. 3).

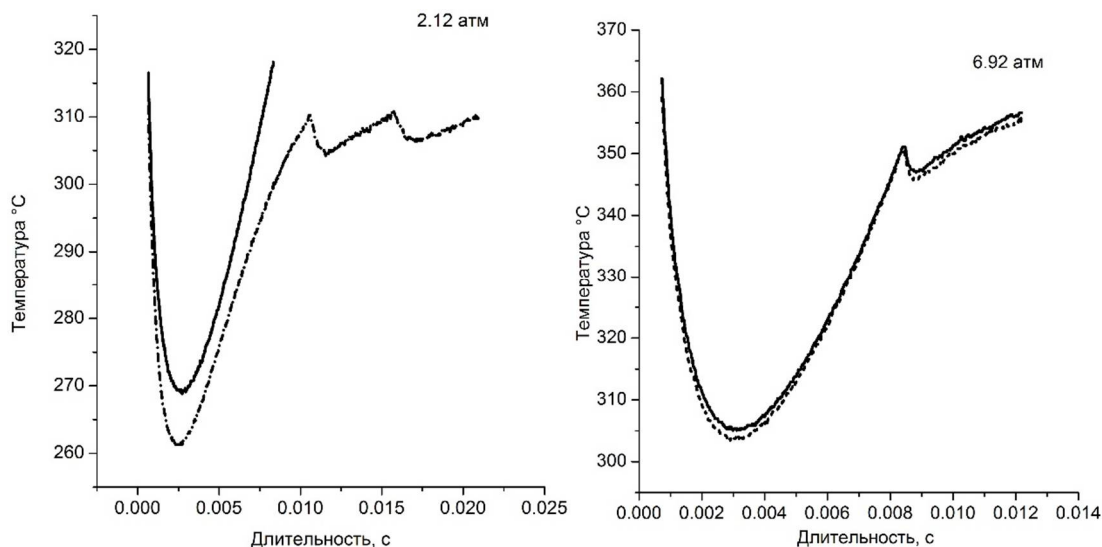


Рис. 3. Влияние давления на теплообмен в сухом (сплошная линия) и влажном (пунктирная линия) гексадекане

Для качественной оценки влияния давления на теплообмен рассчитаем тепловой поток с поверхности зонда в среду. Считая концевые потери незначительными, можем сделать оценку теплового потока $Q(t)$ по разности «джоулевой» мощности нагрева $W(t)$ и мощности, расходуемой на нагрев материала зонда $W_{pr}(t)$:

$$Q(t) = W(t) - W_{pr}(t) = I^2 R(t) - C_{pr}(dT(t)/dt),$$

где C_{pr} – теплоемкость материала зонда, $(dT(t)/dt)$ – скорость изменения средней температуры зонда. С учетом величин площади поверхности проволоки ΔS и температурного напора $\Delta T(t)$ можем оценить среднюю плотность теплового потока $q(t) = Q(t)/\Delta S$ и мгновенный коэффициент теплопереноса $K_T(t) = q(t)/\Delta T(t)$. Для сравнительного анализа определялось отношение соответствующих значений коэффициента теплопереноса обводненного K_{Tw} и исходного K_{Td} образцов в заданных температурно-временных условиях.

При исследовании гексана, декана и гексадекана при атмосферном давлении были обнаружены схожие эффекты влияния влаги на теплообмен.

На основе рассчитанных данных сделан вывод (рис. 4), что влияние влаги вне зависимости от углеводорода сказывается на теплообмен вблизи температуры вскипания. Также можно судить о начале проявления этого влияния далеко от температуры вскипания (25-40°C ниже температуры вскипания, отмеченная пунктирной вертикальной линией). Чем больше отношение K_{Tw}/K_{Td} от 1 тем сильнее оказывает влияние влага на теплообмен при данной температуре, если же отношение равно 1, то образцы не отличимы в данных условиях нагрева.

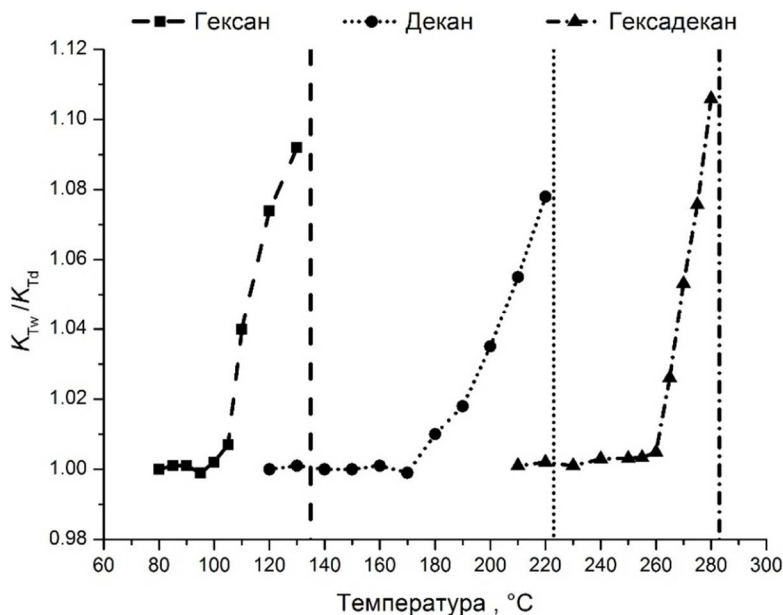


Рис. 4. Отношение значений коэффициента теплопереноса обводненного K_{TW} и исходного K_{Td} образцов углеводородов в заданных температурно-временных условиях

С ростом давления относительное приращение коэффициента теплопереноса влажного гексадекана к сухому уменьшается и при давлении в 7 атм стремится к единичному значению. При разряжении эффект влияния влаги увеличивается (рис. 5).

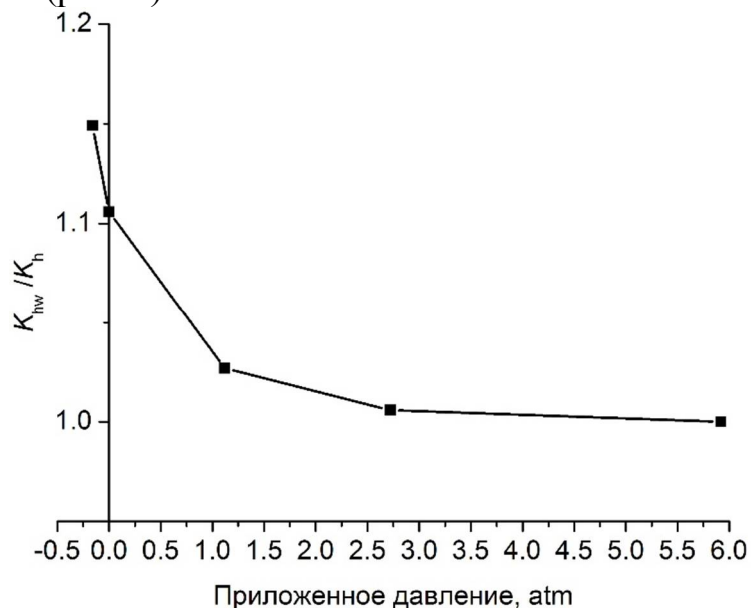


Рис. 5. Влияние давления и разряжения на максимальное значение отношений коэффициента теплопереноса обводненного K_{TW} и исходного K_{Td} образцов гексадекана

Подобные эффекты проявляются так же на декане и гексане. Рассчитанное относительное приращение тепловой проводимости влажного углеводорода к сухому позволяет определить давление и температуру, при

котором эффекты влияния влаги полностью пропадают при данных условиях нагрева.

Результаты

Присутствие незначительных добавок влаги влияет на теплообмен в различных предельных жидких углеводородах схожим образом. Это влияние проявляется увеличением теплоотода с импульсно нагреваемой проволоки вблизи температуры вскипания и понижением значения этой температуры вскипания.

Изменение давления в сторону увеличения нивелирует эффект влияния влаги на теплообмен. Создание разряжения в образце усиливает эффект влияния влаги.

Вероятнее всего влага в малых концентрациях, содержащаяся в углеводородах в виде кластерных включений, порождает центры парообразования, провоцируя увеличение теплоотода с поверхности проволочного зонда и вскипание основного вещества на более низкой температуре. Вероятно увеличение внешнего давления подавляет эти центры парообразования, поэтому наблюдаемый эффект увеличения теплоотода и снижения температуры вскипания при определенном давлении исчезает.

Список литературы:

1. S. Basu, A. Miglani, Combustion and heat transfer characteristics of nanofluid fuel droplets: A short review, *Int. J. Heat Mass Transfer* 96 (2016). P. 482–503.
2. Лукьянов К.В., Старостин А.А., Скрипов П.В. Метод оценки изменений коэффициента теплопереноса при импульсном нагреве проволочного зонда. IV Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». 17–18 мая 2017г.: Сборник трудов. – СПб.: Университет ИТМО, 2017. – 107 с.
3. Лукьянов К.В., Котов. А.Н., Старостин А.А. Импульсно-тепловой контроль летучих примесей в диэлектрических технологических жидкостях. Датчики и системы. 2014. – №10. – С. 46–49.
4. K.V. Lukynov, A.A. Starostin and P.V. Skripov. Heat transfer under high-power heating of liquids. 4. The effect of water admixtures on the heat transfer in superheated hydrocarbons, *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2017. – V. 106. P. 657–665.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

д.т.н., профессор Дадашев Р.Х.¹, Джамбулатов Р.С.², Элимханов Д.З.¹,
Дадашев И.Н.³

¹ ФГБОУ ВО Чеченский государственный университет
364024, Чеченская Республика, г. Грозный, ул. А. Шерипова, д.32

² ФГБОУ ВО Чеченский государственный педагогический университет
364031, Чеченская Республика, г. Грозный, ул. Киевская, д.33

³ Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова, РАН
364051, Чеченская Республика, г. Грозный, Старопромысловское шоссе, д.21 а

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

grand ph.d., professor Dadashev R.Kh.¹, Dzhambulatov R.S.²,
Elimkhanov D.Z.¹, Dadashev I.N.³

¹Chechen State University
32, Sheripova str., 364024, Grozny

²Chechen State Pedagogical University
35, Kiev str., 364031, Grozny

³ Kh.Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences (CI RAS)
21 a, Staropromyslovskoe highway, 364051, Grozny

Изучению процессов происходящих на межфазной границе, в последние годы уделяется большое внимание. Обусловлено это тем, что эти исследования необходимы для развития как существующих теории поверхностных явлений, так и научных основ современного производства.

Ключевые слова: наночастица, бентонит, суспензия, поверхностное натяжение, межфазная граница, поверхностный слой.

The study of the processes occurring at the interface, in recent years, much attention has been paid. This is due to the fact that these studies are necessary for the development of both the existing theory of surface phenomena and the scientific foundations of modern production.

Keywords: nanoparticles, bentonite, suspension, surface tension, interphase boundary, surface layer.

Принято считать, что частицы твердой фазы не оказывают заметного влияния на поверхностное натяжение (σ) суспензии бентонита. Поэтому особенности на изотермах σ связывают с влиянием электролитов, избыточного заряда на поверхность и т.д.) [1-4]. К настоящему времени накоплен большой

экспериментальный материал по поверхностным свойствам чистых веществ и их растворов. На этом фоне заметно отстают исследования межфазных свойств суспензий. Об этом свидетельствует и тот факт, что до настоящего времени не разработана надежная методика измерения σ суспензии. Имеющиеся подходы к измерению σ растворов непригодны для исследования свойств суспензии. Поэтому разработка надежных методов и методик измерения σ суспензий также является актуальной задачей.

Кроме того, большинство методов определения величины σ , тесно связано с необходимостью знания плотности исследуемого вещества. Так, при измерении величины σ некоторыми методами (методы висящей и лежащей капли, отрыва кольца и т.д.) [5-7], между его величиной и плотностью исследуемой жидкости существует прямая пропорциональная зависимость. Также, плотность связана с такими важнейшими параметрами дисперсного состояния вещества, как вязкость, реологические свойства, кинетическая устойчивость, следовательно, ее точное измерение является необходимым условием для понимания структурных особенностей дисперсного состояния вещества [8, 9].

Известно, что суспензии бентонитов являются сложными термодинамическими системами с присущими только им специфическими особенностями, которые необходимо учитывать при разработке методики измерения σ и плотности. Следовательно, ввиду той роли, которую играет плотность при изучении физико-химических свойств веществ, становится очевидным необходимость разработки новых и совершенствование уже имеющихся методов измерения плотности.

Анализ литературы показал, что существует большое количество методов измерения плотности, растворов и металлических систем, позволяющих с большой точностью изучать концентрационную зависимость плотности растворов [8-13]. На этом фоне значительно отстают методы, применимые для измерения плотности дисперсных систем, обладающих достаточной быстротой и воспроизводимостью.

Известно, что для измерения плотности суспензии, чаще всего, используются пикнометры (колба Ле-Шателье, для измерения истинной плотности); ареометры; массовые плотномеры [12-13].

В указанных методах измерения, помимо очевидных достоинств, существует и ряд недостатков, влияющие на точность измерения плотности дисперсных систем:

1. Ограничения, накладываемые на измерение плотности большой вязкостью или летучестью исследуемых систем при использовании ареометра. Например, невозможность измерения плотности водной суспензии бентонита ареометрическим методом из-за большой вязкости.

2. Необходимостью достаточно большого количества исследуемой жидкости для измерения (ареометрический, пикнометрический метод).

3. Влияние процесса седиментации на величину плотности. Например, при измерении плотности суспензии, содержащего грубодисперсную фазу (ареометрический метод), наблюдается значительное накопление осадка на дне жидкости за время измерения, что приводит к ошибке измерения.

4. Ошибки измерения связанные с субъективным фактором, т.е. с какой точностью экспериментатор зафиксирует вогнутый мениск на градуированной шкале деления.

В рамках решение проблемы по созданию простой, при этом надежной методики измерения плотности дисперсных систем, нами предложена методика измерения плотности жидкостей на основе его пикнометрического определения.

Суть предложенной методики заключается в том, что измерение плотности исследуемого вещества осуществляется в замкнутом цилиндре с подвижным поршнем, имеющего строго ограниченный ход в полости этого цилиндра. Ограниченный размерами самого цилиндра, ход поршня позволяет минимизировать влияние «человеческого фактора» на объем забираемой жидкости, поскольку как показывают измерения, погрешность между множественными замерах массы проведенных на аналитических весах не выходит за рамки точности самих весов ($\pm 0,0001$ г).

Для объективности результатов, измерения плотности суспензии осуществляются в герметичном сосуде, при постоянном перемешивании и нагревании до 40-50 °С (для предотвращения образования пузырьков газа). Отбор пробы для анализа проводится из сосуда, находящегося на перемешивании (магнитная мешалка), что позволяет предотвратить ошибки измерения, связанных с седиментацией частиц суспензии.

Для апробации предложенной методики и изучения концентрационной зависимости плотности водной суспензии бентонита, нами были исследованы образцы природных бентонитов в диапазоне концентрации 1-30 % масс твердой фазы. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

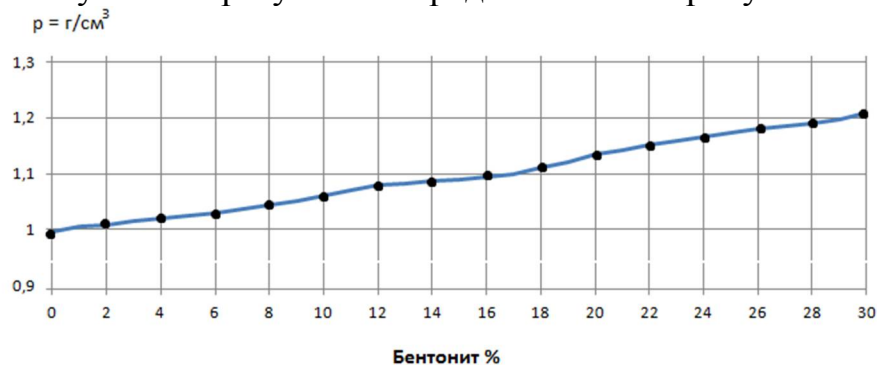


Рис. 1. Зависимость плотности от концентрации твердой фазы водной суспензии природного бентонита при 298 К

Как видно из полученных данных, изотерма зависимости плотности водной суспензии от концентрации твердой фазы бентонита представляет собой гладкую кривую, монотонно увеличивающуюся при росте концентрации твердой фазы бентонита. Нужно отметить, ранее предпринятые попытки измерения плотности суспензии бентонита свыше 10% массы твердой фазы не увенчались успехом, ввиду большой вязкости суспензии при таких значениях концентраций (ареометрический метод).

Таким образом, при сопоставлении результатов измерения плотности ареометрическим методом с результатами измерения, полученных с помощью предложенной методики, в диапазоне концентрации (1-10%), показало, что различия в полученных значениях не превышают 10^{-3} г/см³.

Что касается вопроса, связанного с изучением поверхностных явлений в суспензиях, можно выделить несколько границ раздела, существенно отличающихся друг от друга. К ним относятся границы раздела: твердая частица – жидкость; твердая частица – воздух; жидкость – воздух. Границу раздела жидкость – воздух называют поверхностью суспензии и она является объектом изучения данной работы.

Существует множество достаточно точных методов измерения σ жидкостей и металлических расплавов [5, 6, 14, 15]. При этом методы, используемые для измерения σ суспензии можно разбить на две группы.

К первой группе можно отнести методы, в которых процесс измерения σ сопровождается обогащением поверхности частицами твердой фазы (метод висящей капли). Действительно, в этом методе твердые частицы, содержащиеся в суспензии, над висящей каплей, оседают на ее поверхности.

Ко второй группе можно отнести методы, в которых наоборот частицы твердой фазы в результате седиментации уходят из поверхности, т.е. поверхность обедняется ими (методы лежащей капли; максимального давления в газовом пузырьке или в капле; и т.д.).

Таким образом, при использовании любого из указанного метода измерения σ , экспериментатор столкнется с проблемами обусловленными зависимостью σ от времени. Для решения этих проблем, нами изучена зависимость σ от времени (рис. 2, 3).

Как и следовало ожидать, временная зависимость σ , полученная различными методами, качественно отличаются друг от друга. Как видно из рисунков 2, 3, при измерении σ суспензии бентонита методом висящей капли наблюдается уменьшение σ со временем, что обусловлено тем, что поверхность обогащается частицами твердой фазы и под их тяжестью капля вытягивается. Наоборот, при изучении временной зависимости σ методом лежащей капли со временем, в результате седиментации, твердые частицы уходят с поверхности и σ увеличивается, приближаясь к σ вытяжки (дисперсионной среды).

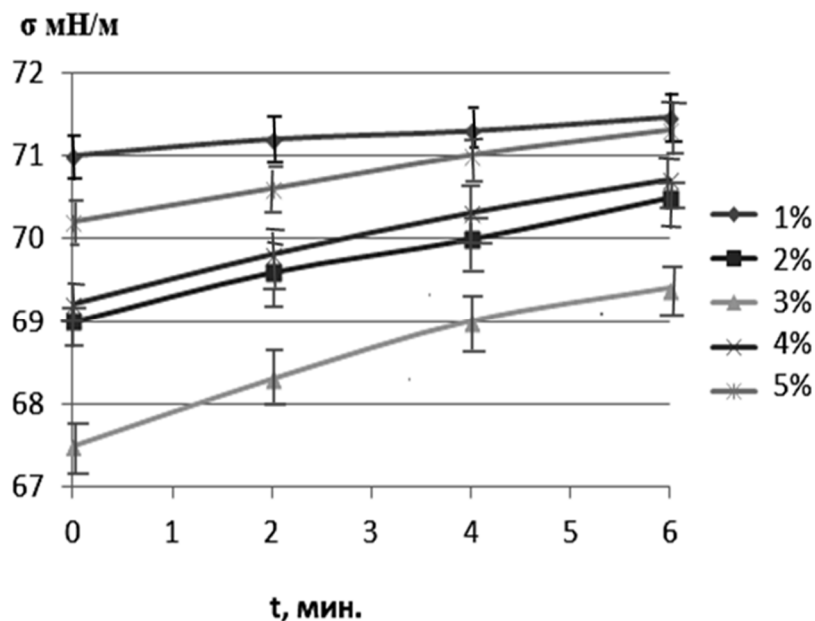


Рис. 2. Временная зависимость ПН суспензии бентонита при 298К (метод лежащей капли)

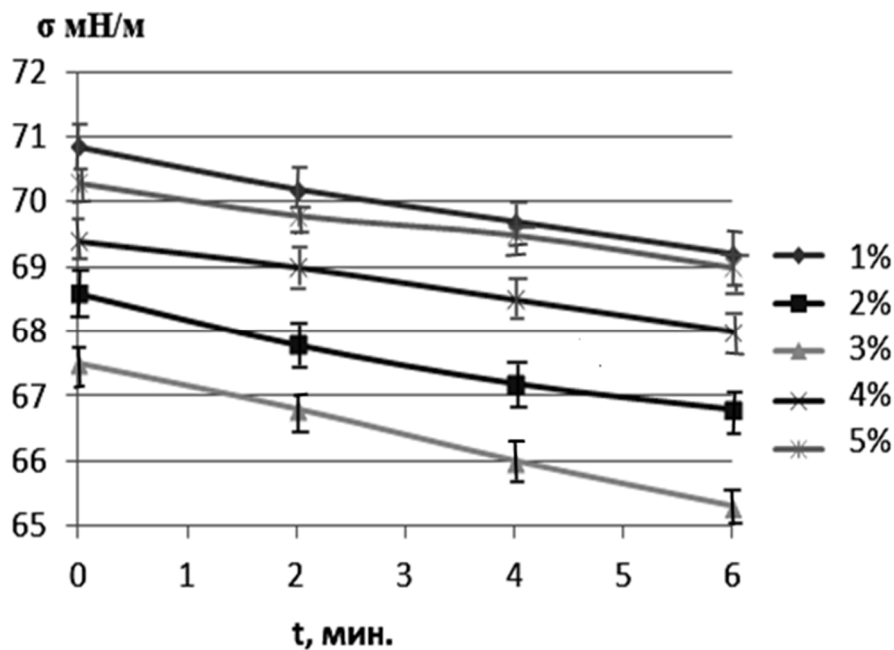


Рис. 3. Временная зависимость ПН суспензии бентонита при 298К (метод висющей капли)

Следует отметить, что в результате седиментации интенсивно оседают частицы грубодисперсной фракции (до 10^{-7} м) [1]. Частицы коллоидных размеров, обладая кинетической устойчивостью, участвуют в тепловом движении и если это выгодно с точки зрения термодинамики, могут накапливаться в поверхностном слое, понижая тем самым величину σ .

Возникает вопрос, каким образом свести к минимуму временной фактор и измерить σ в момент формирования капли. С этой целью разработана и успешно апробирована методика измерения σ суспензий.

Суть предложенной методики заключается в том, что измерение σ суспензии бентонита проводятся двумя независимыми способами: методами висячей и лежащей капли. Поскольку в предлагаемых методах процесс седиментации разнонаправлен относительно поверхности, усреднение полученных результатов измерений, проведенные этими методами (висячей и лежащей капли), должна приводить к значительному снижению погрешности измерения σ (Рис. 4).

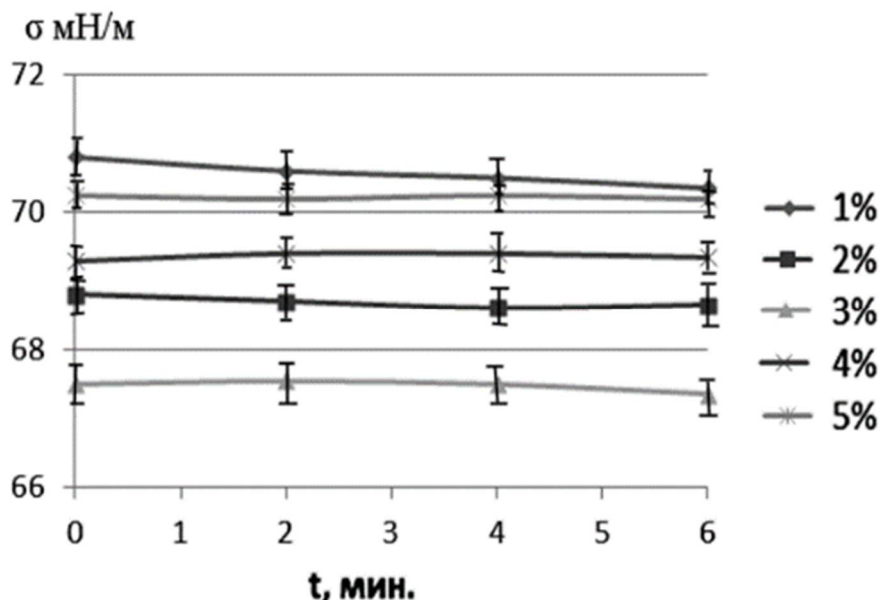


Рис. 4. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензии бентонита (усредненные значения)

Как видно, из полученных данных, средние значения изотерм σ практически не зависят от времени выдержки капли. Небольшие отклонения изотерм σ от идеальной прямой находятся в пределах ошибки эксперимента (0.1 - 0.3 мН/м).

Определено, что измерения σ методами лежащей и висячей капли целесообразно проводить при возрасте поверхности не менее 2 мин., поскольку при меньшем времени формирования капли, обнаруживается разброс экспериментальных значений σ , обусловленное тем, что в начальный момент времени на поверхности капли (независимо от метода измерений) происходит интенсивный процесс перераспределения частиц твердой фазы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Список литературы:

1. Шантарин В.Д., Войтенко В.С. Физико-химия дисперсных систем. – М.: Недра, 1990. –315 с.
2. Витюгин В.М., Фукс О.А., Сомова Т.Н. Исследование влияния концентрации бентонитовых суспензий на поверхностное натяжение

и реологические свойства // Известия Томского политехнического института имени С.М. Кирова. – 1977. – Т. 214. – С. 106–108.

3. Федорова А. А. Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор-газ / А.А. Федорова, М.В. Улитин // ЖФХ. – 2007. – Т. 81. – № 7. – С. 1279–1281.

4. Кочурова Н.Н., Русанов А.И., Мырзахметова Н.О. Эффект Джонса-Рея и поверхностная электризация // Докл. АН СССР – 1991. –Т. 316. – №6. – С. 1425–1427.

5. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967.–388 с.

6. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей./ А.В. Адамсон. – Л.: Мир, 1979. – 568 с.

7. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов: учеб. Пособие / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев – Нальчик: КБГУ, 2000. – 260 с.

8. Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Методы и приборы для определения плотности металлов и сплавов. – Нальчик: КБГУ, 2000. – 91с.

9. Липавский В.Н., Кузьмин С. Т., Смирнов П.Ф. // Промышленные приборы и средства автоматизации в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: 1987. – С. 61–71.

10. Ибрагимов Х.И., Саввин В.С, Дадашев Р.Х. Прибор для определения плотности жидких металлических растворов // ЖФХ. – 1976. – Т. 50. – № 8. – С. 2158–2159.

11. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для измерения плотности металлических расплавов // ЖФХ. – 1966. – Т.40. – № 4. – С. 957–959.

12. Кивилис С.Ш. Приборостроение и средства автоматики, т. 2, кн. 2, М.: 1964. – С. 270–277.

13. Глыбин И.П. Автоматические плотномеры. – Казань: 1965. – 233 с.

14. Dadashev R.H. Thermodynamics of surface phenomena. Cambridge international science publishing, 2008. – 281 p.

15. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Джамбулатов Р.С. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA–100. // Труды КНИИ РАН. – Грозный. –2009. – С. 26–28.

ТЕРМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СНЕЖНОГО ПОКРОВА НА ЭЛЬКОНСКОМ ГОРСТЕ

Кириллин А.Р.¹, Жирков А.Ф., Мисайлов И.Е.

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН

677010, г. Якутск, улица Мерзлотная, д.36

¹ mouks@ya.ru

THERMAL RESISTANCE OF A SNOW COVER ON THE ELKON GORST

Kirillin A.R.¹, Zhirkov A.F., Misaylov I.E.

Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences

36, Merzlotnaya St., 677010, Yakutsk

Исследован снежный покров в пределах Эльконского урановорудного района, расположенного в Южной Якутии. В ландшафтно-климатическом отношении это среднегорная подзона мерзлотно-таёжной области бореального пояса Восточной Сибири. Снежный покров является одним из важных факторов формирования теплового режима грунтов. Особенности его распределения и динамика, особенно в горных областях определяют особенности формирования криолитозоны. Основным параметром, характеризующим теплозащитные свойства снежного покрова, является его термическое сопротивление, которое определяется толщиной снежного покрова и коэффициентом его теплопроводности.

Ключевые слова: термическое сопротивление, теплопроводность, снежный покров, плотность, толщина.

The snow cover was investigated within the Elkon uranium ore region located in South Yakutia. In landscape-climatic terms, this is the mid-mountain subzone of the permafrost-taiga region of the boreal belt of Eastern Siberia. Snow cover is one of the important factors in the formation of the thermal regime of soils. The features of its distribution and dynamics, especially in the mountainous areas, determine the features of the formation of the cryolithozone. The main parameter characterizing the heat-shielding properties of snow cover is its thermal resistance, which is determined by the thickness of the snow cover and its thermal conductivity coefficient.

Keywords: thermal resistance, thermal conductivity, snow cover, density, thickness.

Введение

Снежный покров является одним из важных факторов формирования теплового режима грунтов. Распределение снега и динамика его накопления, особенно в горных областях, определяют особенности формирования криолитозоны. Основным параметром, характеризующим теплозащитные свойства снежного покрова, является его термическое сопротивление, которое определяется толщиной и коэффициентом его теплопроводности.

Участок исследования расположен в центральной части Алданского нагорья в пределах Южной Якутии. В административном отношении Эльконское месторождение входит в состав Алданского района Республики Саха (Якутия). Рассматриваемая территория расположена в 70 км на северо-восток от районного центра г. Алдан и в 40 км на юго-восток от муниципального образования п. Томмот (рис. 1).

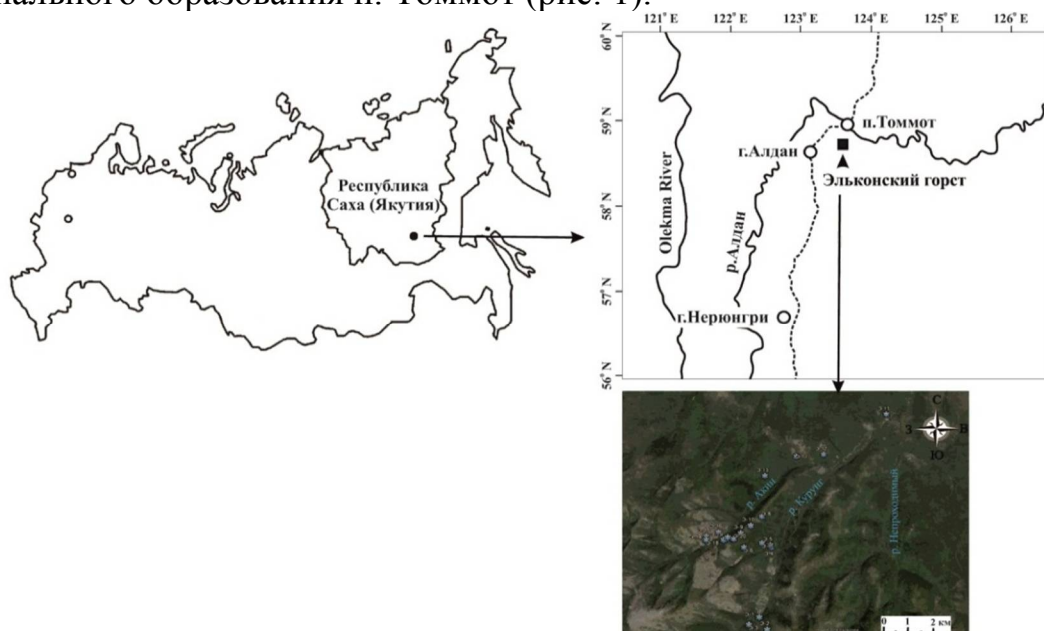


Рис. 1. Схема расположения участка исследований

Данная территория относится к области прерывистого распространения многолетнемерзлых пород с мощностью от первых до 450 м. Температура горных пород варьирует от +1,5 до – 4,5 °С.

Эльконский горст полностью сформирован на метаморфических и интрузивных породах архея. Абсолютные отметки господствующих вершин (г. Курунг, Белиберда) достигают 1450 м, а максимальные превышения составляют 600-700 м. Характерной особенностью рельефа района являются его значительная расчлененность. В целом это четко выраженный свод-горст, сформированный на породах фундамента со ступенчато-блоковым рельефом и осевым грабенем (долиной р. Холодной) в средней части, с окаймляющими пологими тектоническими блоками древней части Алданского

докембрийского пенеблена. В современном рельефе Эльконского горста выровненные участки водораздельных поверхностей проявляются в ряде ярусов (до 4-х) разной высоты, которые являются единой сложной системой выравнивания [3]. Данная поверхность выравнивания в основном сформировалась на архейских породах в период между раннемеловым и новейшим этапом поднятия

Методы исследований

Авторами в период 2014-2016 г.г. проводились режимные наблюдения за особенностями снегонакопления на участке Эльконского горста. Для измерения высоты снежного покрова были установлены снегомерные вешки на разных формах рельефа, которые измерялись с периодичностью 2 раза в месяц (рис. 2).



Рис. 2. Пример расположения снегомерных вешек

Плотность снежного покрова определяли снегомером весовым ВС-43 по максимальному снегонакоплению в апреле месяце (рис. 3).



Рис. 3. Определение плотности снежного покрова

Выбор зависимости коэффициента эффективной теплопроводности снега, который в дальнейшем будем называть коэффициент теплопроводности снега, представляет определенную проблему. Для получения зависимости коэффициента теплопроводности от плотности снега было обработано 18 известных из литературы эмпирических зависимостей и выбрана более оптимальная зависимость, разработанная Н.И. Осокиным [1], [2]:

$$\lambda_c = 9,165 \cdot 10^{-2} - 3,814 \cdot 10^{-4} \rho_c + 2,905 \cdot 10^{-6} \rho_c^2, \quad (1)$$

где ρ_c – плотность снега, кг/м³.

Как известно термическое сопротивление рассчитывается формулой:

$$R_c = h_c / \lambda_c, \quad (2)$$

где h_c – высота снега.

Результаты исследований

Как известно, снежный покров определяет тепловое состояние почв и грунтов. Этим фактором является теплоизоляционное свойство снежного покрова, которое зависит от его толщины и плотности. В свою очередь, плотность зависит от метеорологических условий и толщины снежного покрова, которая характеризуется изменениями во времени и в пространстве.

В результате полученных исследований установлено, что максимальная мощность снежного покрова в зависимости от геоморфологических условий в пределах рассматриваемой территории изменяется от 68 до 123 см. Дана оценка особенностей снегонакопления для различных элементов рельефа. Так максимальная мощность снежного покрова (h_{max}) на пологих водоразделах изменяется от 68 до 120 см, а динамика его накопления описывается зависимостью вида $h_c = 16,07 \cdot \ln(\tau) - 5,73$, где время τ в сутках (достоверность аппроксимации $R^2 = 0,90$); плотность (ρ_c) изменяется от 214 до 332 кг/м³; Для долин эти характеристики варьируют: h_{max} от 80 до 100 см; $h_c = 15,52 \cdot \ln(\tau) - 6,30$ ($R^2 = 0,94$); ρ_c 212-366 кг/м³; В пределах склонов эти параметры изменяются в следующих пределах:

1. ЮВ экспозиции: h_{max} от 70 до 110 см; $h_c = 16,29 \cdot \ln(\tau) - 7,35$ ($R^2 = 0,90$); ρ_c 193-264 кг/м³;

2. ЮЗ экспозиции: h_{max} от 75 до 90 см; $h_c = 16,17 \cdot \ln(\tau) - 4,87$ ($R^2 = 0,93$); ρ_c 277-285 кг/м³;

3. З экспозиции: h_{max} от 72 до 78 см; $h_c = 14,77 \cdot \ln(\tau) - 4,90$ ($R^2 = 0,91$); ρ_c 270-283 кг/м³;

4. СЗ экспозиции: h_{max} от 80 до 123 см; $h_c = 18,54 \cdot \ln(\tau) - 7,59$ ($R^2 = 0,94$); ρ_c 171-297 кг/м³.

Формулой (2) было рассчитано изменение термического сопротивления снежного покрова за зимние периоды 2014-2015 гг. и 2015-2016 гг. (рис. 4).

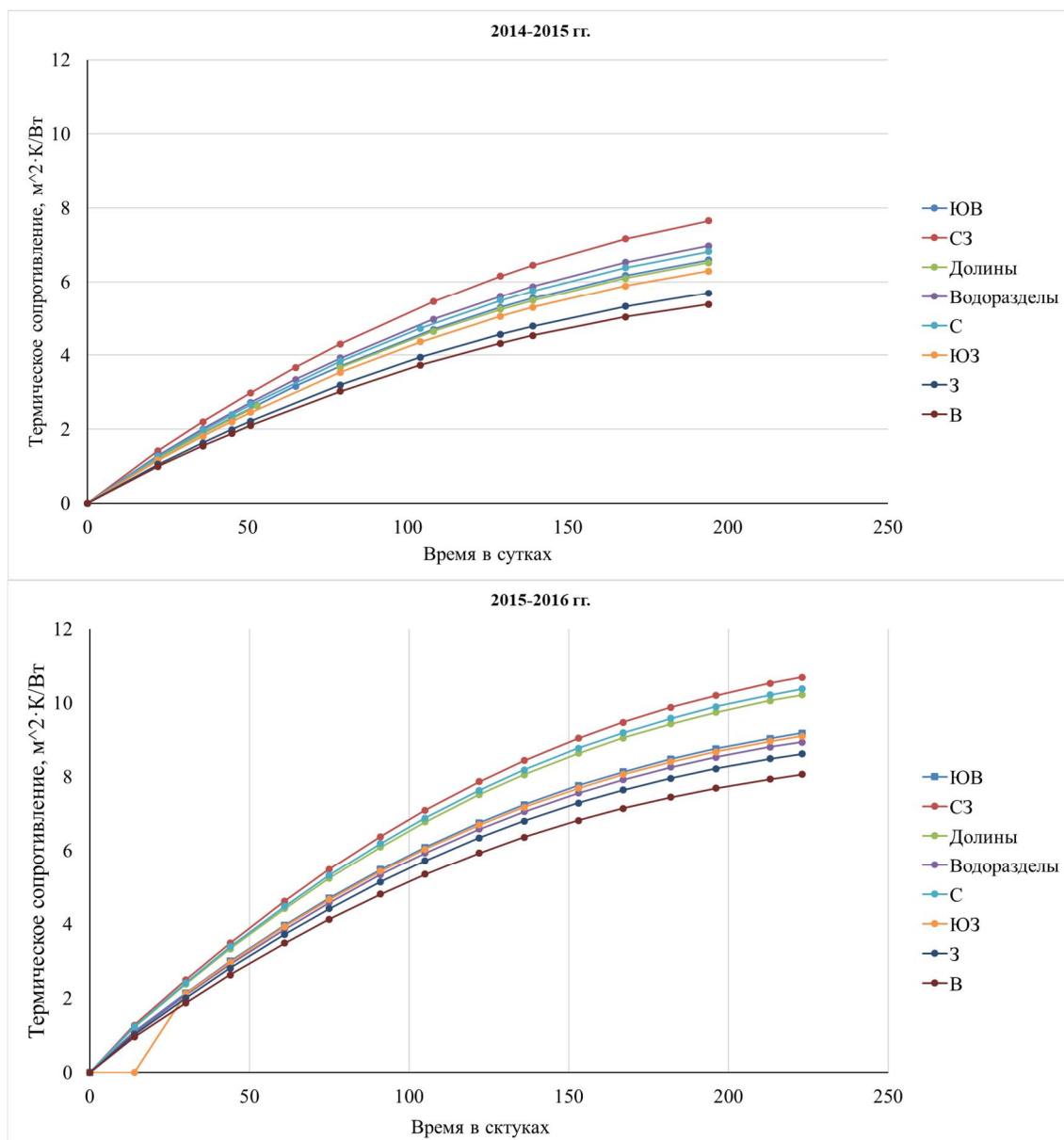


Рис. 4. Изменение термического сопротивления снежного покрова

Заключение

Теплозащитные свойства снежного покрова определяются его термическим сопротивлением. Особенности стратиграфии снежного покрова, такие как ледяные корки и слои глубинной изморози, приводят к изменению суммарного термического сопротивления снежной толщи. Средние значения плотности снежного покрова не учитывают текстурных и структурных особенностей. Наличие ледяных корок, имеющих небольшое термическое сопротивление, вносит более значительный вклад в среднюю плотность снега, чем в его термическое сопротивление. Глубинная изморозь имеет более низкий коэффициент эффективной теплопроводности и, как следствие, более

высокое термическое сопротивление, чем крупнозернистый снег той же плотности. В результате фактические значения термического сопротивления снежного покрова, учитывающие его стратиграфию, могут быть существенно выше, чем значения, рассчитанные по средней плотности снежного покрова.

Благодарности.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта СО РАН IX.135.2.3. «Геотемпературное поле и трансформация криолитозоны Северной Азии и горных областей Центральной Азии», грантов РФФИ № 18-55-53041 и № 18-41-140008.

Список литературы:

1. Осокин Н.И., Сосновский А.В. Пространственная и временная изменчивость высоты и плотности снежного покрова на территории России. «Лёд и Снег». 2014. №4. с. 72–80.
2. Осокин Н.И., Сосновский А.В., Накалов П.Р. и др. Термическое сопротивление снежного покрова и его влияние на промерзание грунта // Лед и снег, 2013, № 1 (121), с. 93–103.
3. Южная Якутия. Под редакцией В.А. Кудрявцева, – М.: МГУ, 1975, – 444 с

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛМАЗОВ НА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЕ

Жирков А.Ф.¹, Кириллин А.Р., Жижин В.И.

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН

677010, г. Якутск, улица Мерзлотная, д. 36

¹ zhirkov_af@mail.ru

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MOUNTAIN BREEDS DIAMOND DEPOSITS ON SIBERIAN PLATFORM

Zhirkov A.F.¹, Kirillin A.R., Zhizhin V.I.

Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences

36, Merzlotnaya St., 677010, Yakutsk

В статье охарактеризована теплопроводность горных пород на месторождениях алмазов в зоне развития многолетнемёрзлых толщ на Сибирской платформе. Показано, что в разрезах толщ на участках месторождений теплофизические характеристики пород имеют довольно значительные вариации, которые зависят от геологических условий формирования, литификации или иных метаморфических факторов, влиявших на изменения минерального состава пород. Глубины залегания, а также степень метаморфических преобразований пород отражаются в их теплопроводности, что следует учитывать при эксплуатации месторождений в районах развития многолетнемёрзлых толщ.

Ключевые слова: Теплопроводность, влажность, плотность, многолетнемёрзлые породы, криолитозона, скважины, геологические разрезы, литология, метаморфизм, температура, климат.

The article describes the thermal conductivity of rocks in diamond deposits in the development zone of permafrost strata on the Siberian platform. It is shown that in the sections of the strata in the areas of deposits, the thermophysical characteristics of rocks have quite significant variations, which depend on the geological conditions of formation, lithification, or other metamorphic factors that influenced changes in the mineral composition of rocks. The depth of occurrence, as well as the degree of metamorphic transformations of rocks are reflected in their thermal conductivity, which should be taken into account in the exploitation of deposits in the areas of development of permafrost strata.

Keywords: thermal conductivity, humidity, density, permafrost, cryolithozone, wells, geological sections, lithology, metamorphism, temperature, climate.

Введение

Теплофизические свойства - теплопроводность, теплоёмкость и температуропроводность - основные физические параметры, которые влияют на изменения температурного режима горных массивов. Следовательно, их определение и изучение исторической последовательности трансформации в породах, ключ к возможным прогнозам эволюции температуры горных пород в грунтах, залегающих в приповерхностных горизонтах и изменению температуры пород в разрезах толщ с учётом формирования палеоклимата в регионе, а в настоящее время с характеристикой интенсивности антропогенного воздействия и погодного влияния.

Теплофизические характеристики горных пород в разрезах по скважинам на участках месторождений определялись с целью исследования возможностей изменения температурного поля криолитозоны в регионах. Они имеют существенное значение для палеогеографических исследований теплового состояния верхних горизонтов земной коры, условий при формировании многолетнемёрзлых горизонтов, а также широкое прикладное использование при составлении проектов для отдельных стадий подготовки и эксплуатации всевозможных типов полезных ископаемых. Различие теплофизических свойств пород осадочного и магматического генезиса определяется не только петрографическим составом пород, но также условиями их расположения в разрезах, степенью трещиноватости и последующих метаморфических изменений.

Определение параметров теплопроводности горных пород с целью использования их при инженерно-геологических прогнозах устойчивости горных массивов при подготовке и эксплуатации, а также после завершения отработки месторождений алмазов, является актуальной необходимостью. Особенно требуются исследования теплопроводности горных пород для проходки карьеров и горных выработок через многолетнемёрзлые толщи. В процессе эксплуатации таких месторождений необходимо учитывать изменения температурного состояния толщ, подвергающихся техногенному воздействию, чтобы обеспечить минимальные экономические затраты на устранение возможных катастрофических или экологических последствий.

Методы исследований

Методика испытаний теплопроводности образцов сводилась к следующему. После доставки проб с места отбора в лабораторию образцы перед опытом увлажнялись до полного влагонасыщения в эксикаторе, так как считается, что горные породы в естественном залегании находятся в состоянии полного влагонасыщения.

Первый прибор для определения теплопроводности образцов УИТ-1 представляет собой тепловой компаратор с двухточечным зондированием,

разработанный А.Н. Калининым в Сибирском НИИ метрологии (СНИИМ) [1, 11].

Для исследований теплопроводности по данному методу использовались образцы керна длиной 5 см с одной гладко отшлифованной поверхностью (исследуемой). Во время измерений не нужно строго выдерживать и контролировать температуру исследуемых образцов. Поэтому испытания образцов проведены без термостатирования.

Чтобы устранить разовые отклонения результатов измерений, вследствие вышеуказанных причин, в одной серии опытов проводились многократные до 10 измерений с последующей статистической обработкой данных.

Работа второго прибора (TCS) основана на методе оптического сканирования [16, 18], принцип которого заложен на нагреве изучаемых образцов горных пород оптическим излучением, сосредоточенным в небольшом пятне, которое перемещается вдоль плоской или цилиндрической поверхности образцов керна с постоянной скоростью, что и пятно нагрева. В одну серию с изучаемыми образцами помещались два стандартных образца (эталона) (1 и 2) с известными значениями теплопроводности и температуропроводности.

Измерения проводились на цилиндрической поверхности керна (при сканировании образцов вдоль оси керна) или на плоской поверхности образцов. В некоторых случаях сочетались измерения на цилиндрической поверхности керна и на его торцах.

Достоинством TCS является высокая скорость и точность измерений, возможность проводить их на образцах произвольной формы и размера. Технические характеристики TCS: диапазон измерений теплопроводности меняется от 0,2 до 50 Вт/(м•К), погрешность измерений теплопроводности составляет 3%.

Методика исследований образцов на этих установках изложена в «Каталоге теп-лофизических свойств горных пород Северо-Востока России» Гаврильева Р.И. [8] и в публикации Р.И. Гаврильев, М.Н. Железняк, В.И. Жижин [15], и др [9, 10, 12, 13, 14, 17].

Результаты исследований

В настоящее время теплопроводность большинства разновидностей пород охарактеризована в петрофизических справочниках [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Однако, именно при этих определениях было установлено, что теплопроводность пород существенно зависит от природных условий, их эволюции и трансформации в конкретных геодинамических и климатических процессах, свойственных для отдельных локальных участков. Публикации исследователей, занимавшихся определениями теплопроводности, показали, что у осадочных и магматических пород она зависит от следующих

составляющих: степени наличия и раскрытия трещин, насыщения пород и трещин влагой, или льдом, степенью их литификации или даже от возраста пород и фации метаморфических преобразований минералов в них [8, 9, 15]. Часть перечисленных факторов обусловлена условиями залегания пород (наклонное, глубина относительно эрозионного среза и т.д.) [5, 6]. Все отмеченные ситуации в разной степени сказываются на различающихся по минеральным парагенезисам породах, слагающих те или иные разрезы толщ в местах расположения внедрённых кимберлитовых тел. Обычно, трубчатые тела кимберлитов, также имеют неоднородное строение, что отражено в их минеральном составе и текстурах пород. Такие неоднородности фиксируются и в теплопроводности кимберлитов, слагающих трубчатые тела (рис.).

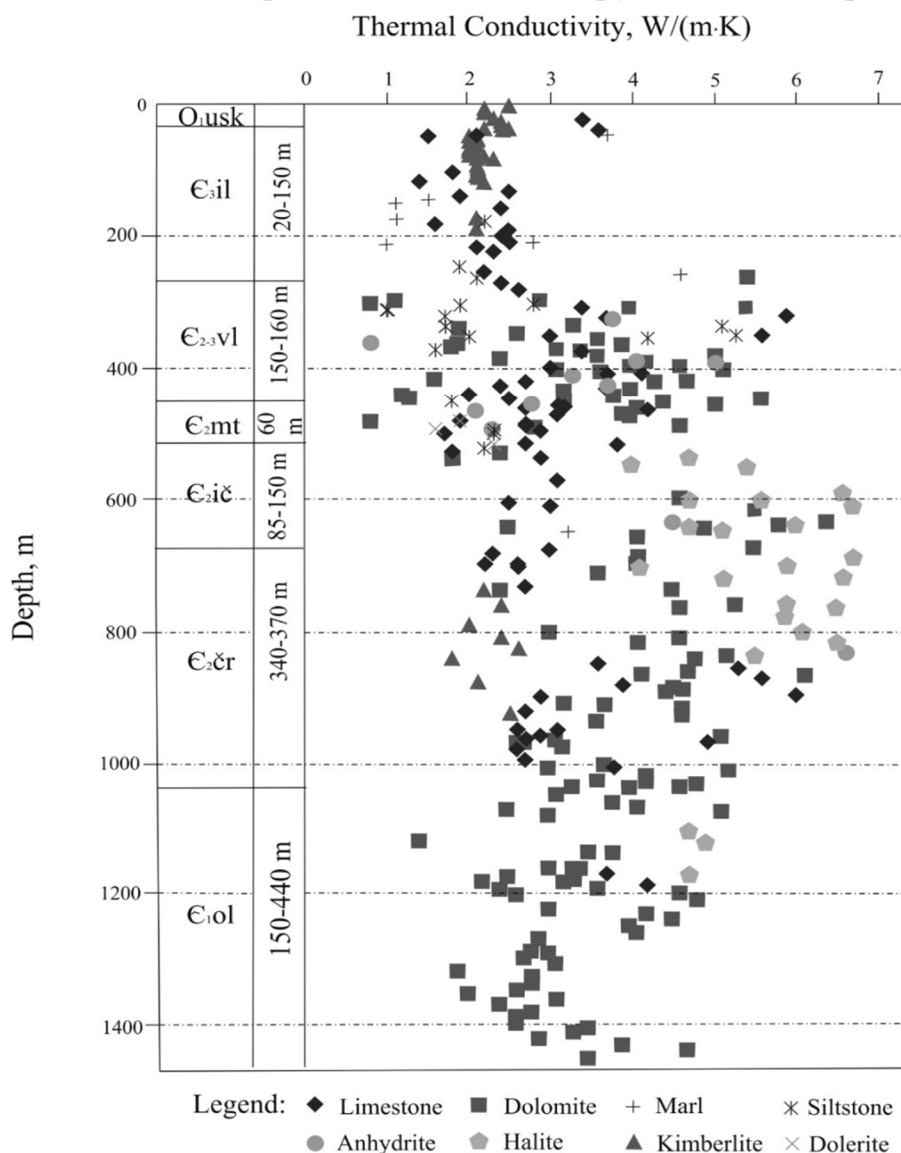


Рисунок. Теплопроводность наиболее распространённых разновидностей горных пород в разрезах на площади вблизи трубок Мир и Интернациональная

Перечисленные причины предполагают непереносимое выполнение исследований теплопроводности горных пород непосредственно на каждом из участков, где уже ведётся или планируется эксплуатационная добыча полезных ископаемых. Вместе с тем, проведённые исследования на разных типах месторождений (алмазных, угольных, соленосных, нефтяных, газовых и др.) в настоящее время организуются в базы данных, информация которых будет способствовать выполнению палеорекопструкций изменения теплового режима криолитозоны региона. Соответственно, данные по теплопроводности пород должны содействовать локальному изучению тепловых процессов в верхних горизонтах земли и являются составляющей частью фундаментальных исследований эволюции в приповерхностных горизонтах толщ горных пород на континентах.

Кимберлитовые трубки и жилы, лампроитовые пластовые тела или осадки образующие россыпи, из которых вели или в настоящее время ведут добычу алмазов или иных, сопутствующих полезных ископаемых, распространены на Сибирской платформе довольно широко, но наибольшее их количество сосредоточено по зонам крупных разломов, которые простираются через Арктические регионы республики Саха (Якутия) в пределах Суханской впадины, южного крыла Анабаро-Оленёкского поднятия, северного крыла Вилюйской синеклизы, или в Сюджерской седловине, разделяющей две последние крупные структуры. При этом они залегают в регионе среди толщ сплошного развития многолетнемерзлых пород, имеющих различные мощности и отличающиеся температурными характеристиками по глубине в разрезах на участках разработки месторождений.

Выше было отмечено, что трубчатые и жильные тела, образованные в конце палеозоя кимберлитовыми породами, расположены по зонам древних, глубоко проникающих в литосферу, крупных разрывных нарушений (Молодо-Попигаская, Мархино-Далдынская, Маркоко-Молодинская системы разломов, Усть Маркокинский разлом Вилюйско-Жиганской зоны и др.). Последние были сформированы ещё до формирования позднепалеозойских кимберлитовых тел. Геологи определили, что образование таких трубок было неоднократным. Установлен возраст отдельных трубчатых кимберлитовых тел, который свидетельствует о нескольких этапах внедрения, от позднего палеозоя до кайнозоя. При этом, далеко не во всех трубчатых телах содержатся в составе алмазы, а в тех где они присутствуют, концентрации их в породах весьма изменчивы. Наибольшее количество продуктивных кимберлитовых трубок по возрасту образования относят к раннему триасу. Такие кимберлитовые трубки пронизывают толщи осадочного чехла палеозойского периода накопления (преимущественно венд-кембрий-ордовикские, иногда в верхних горизонтах залегают и силур-девон-каменноугольные), мощности и состав этих толщ также изменяются в широких

пределах. В горизонтах до глубин современной отработки алмазонасных трубок (не глубже 500-650 м) осадочные толщи сложены преимущественно карбонатными, часто с примесями или прослоями терригенных и соленосных отложений. Мощности толщ, на момент формирования трубчатых кимберлитовых и пластовых лампроитовых тел, а также перекрывающих их более молодых осадочных отложений на разных участках и месторождениях различаются. Это обусловлено, прежде всего геодинамическими и палеогеографическими условиями в интервале от периода формирования трубчатых тел до настоящего времени.

С середины неоплейстоцена, периода развития максимальных климатических похолоданий на огромных пространствах Сибирской платформы, в процессе которых сформировались многолетнемёрзлые толщи, существенное влияние на развитие рельефа и ландшафтов этой территории оказали циклические изменения климата. Мощности и температура промёрзших пород во многом зависят от их теплопроводности, условий залегания, а также комплекса палеогеографических и геодинамических причин, которые определяли перераспределение температур в горных породах (прежде всего климат, литология пород, ландшафтные условия, наличие подземных вод, степень пористости и трещиноватости горных массивов, сейсмическая активность территорий и т.д.).

Заключение

Представленные в лабораторию на исследования образцы керна отбирались с целью характеристики прежде всего теплопроводности наиболее распространённых в разрезах разновидностей пород, с типичных стратиграфических разрезов на участках месторождений.

Сравнение теплопроводности карбонатных отложений различного состава показал, что присутствие в породах глинистой составляющей влияет на её снижение, хотя, к сожалению, определения минерального состава и количественной оценки глинистой части при исследованиях не проводилось.

Определённое влияние в сторону увеличения теплопроводности зависит от того, в каком температурном состоянии находятся породы, так практически везде средняя теплопроводность всех литологических или петрографических разновидностей пород в мёрзлом состоянии возрастает. При этом на графике проанализированных образцов с месторождений алмазов, расположенных на крыле Анабаро-Оленёкской антеклизы и Сюдджерской седловины, отчётливо просматривается скачкообразное изменение теплопроводности в петрографически схожих породах, залегающих на глубинах ниже подошвы многолетнемёрзлых толщ. В образцах, отобранных с глубин ниже подошвы мерзлоты, значительных изменений теплопроводности в мёрзлом или талом состоянии не наблюдается.

По результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

1. Изучение коэффициента теплопроводности пород по образцам керн из скважин способствует определению сопутствующих теплофизических характеристик в разрезах исследуемых толщ и определяет температурное поле на участке бурения.

2. Тренды средних значений теплопроводности пород по разрезу отражаются в графике измерения температуры пород, измеренных на разных глубинах в стволе скважин.

3. Вблизи подошвы многолетней мерзлоты наблюдается скачкообразное изменение теплопроводности пород, что объясняется воздействием на породы рассолов, которые пропитали породы на этих глубинах.

4. Чем более точно охарактеризована по теплопроводности пород литологическая толща, тем более точно можно учитывать изменения температуры в горных выработках при проектировании отработки месторождений.

5. Исследования теплопроводности вмещающих толщ и рудных тел на алмазоносных месторождениях показали, что для каждого участка характеристика теплового поля может незначительно отличаться, поэтому при проектировании и отработке месторождений особенно подземным способом необходимо рекомендовать сгущение сети теплофизических исследований и мониторинга температуры горных пород, это будет способствовать своевременному принятию инженерных решений по предупреждению возможных аварийных ситуаций при эксплуатации месторождений.

Список литературы:

1. А.с. 949449 СССР. Компаратор для экспресс-измерений коэффициента.

2. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка мл. – М.: Мир, 1969. – 543 с.

3. Берч Фр. Справочник для геологов по физическим константам / Фр. Берч, Дж. Шевер, Г. Спайсер. М., Изд-во иностр. лит., 1949, 303 с.

4. Кобранова В.Н. Физические свойства горных пород. – М.: Гостехиздат, 1962. – 490 с.

5. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. – М., Мир, 1968. – 464 с.

6. Петрофизика: учебник для вузов / Г.С. Вахромеев, Л.Я. Ерофеев, В.С. Канайкин. – Томск: Изд-во Томского университета, 1997. – 464 с.

7. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика) [справочник геофизика] / ред. Н. Б. Дортман. – М.: Недра, 1976. – 527 с.

8. Гаврильев Р.И. Каталог теплофизических свойств горных пород Северо-Востока России. – Якутск: Изд-во ФГБУН Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, 2013. – 174 с.
9. Гаврильев Р.И. Теплофизические свойства горных пород и напочвенных покровов криолитозоны. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. – 280 с.
10. Гаврильев Р.И., Кириллин А.Р., Жирков А.Ф. Теплофизические свойства основных типов горных пород Кыстыктахской площади на севере Красноярского края, Якутск, 2013, с. 185–191.
11. Калинин А.Н. Неразрушающий сравнительный метод и интерполяционный прибор для экспресс-измерений теплопроводности твердых тел на основе двухточечного зондирования поверхности. Диссер. канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 1995. – 241 с.
12. Кириллин А.Р., Железняк М.Н., Тимофеев А.М., Малышев А.В. Теплопроводность горных пород Алдано-Станового щита, Санкт-Петербург, 2015, с. 329–337.
13. Кириллин А.Р., Малышев А.В., Степанов А.А., Тимофеев А.М. Установка для определения теплофизических характеристик твёрдых материалов методом плоского зонда, Москва, Изд-во ООО «Издательство «Спутник+», 2018, №11, с. 359–362.
14. Кириллин А.Р., Мисайлов И.Е., Жирков А.Ф., Железняк М.Н. Теплофизические свойства основных типов горных пород Кыстыктахской площади на севере Красноярского края, Санкт-Петербург, 2018, с. 124 – 131.
15. Р.И. Гаврильев, М.Н. Железняк, В.И. Жижин, А.Р. Кириллин, А.Ф. Жирков, А.В. Пазынич. Теплофизические свойства основных типов пород Эльконского горного массива Криосфера Земли, 2013, т. XVII, № 3, с. 76–82.
16. Попов Ю.А., Пименов В., Тертычный В. 1983. Достижения в области геотермических исследований нефтегазовых месторождений. Московская государственная геологоразведочная академия. Москва.
17. Семёнов В.П., Железняк М.Н., Кириллин А.Р., Жижин В.И. Теплопроводность осадочных горных пород Лено-Вилуйской нефтегазовой провинции, Криосфера земли, 2018, т. XXII, №5, с. 30–38.
18. Popov Y., Bayuk I., Parshin A., Miklashevskiy D., Novikov S., Chekhonin E., 2012. New methods and instruments for determination of reservoir thermal properties. Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, January 30 – February 1, 2012. SGP-TR-194. P. 1122–1132.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

Макарова Е. С., Тхоржевский И. Л., Асач А. В., Новотельнова А. В.

Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49.

MODELING OF THE MEASUREMENT PROCESSES OF THERMAL CONDUCTIVITY OF THIN BISMUTH FILMS

Makarova E.S., Tkhorzhevsky I.L., Asach A.V., Novotelnova A.V.

ITMO University

49, Kronverkskiy pr., 197101, St. Petersburg

Рассматривается проблема измерения теплопроводности тонкопленочных образцов висмута на подложке. Рассмотрены методы измерения теплопроводности, применимые к исследованию свойств тонких пленок. Подобраны оптимальные условия проведения эксперимента. С помощью математического моделирования метода лазерной вспышки показаны возможности и границы использования стандартного и модифицированного методов лазерной вспышки.

Ключевые слова: теплопроводность, моделирование, термоэлектрик.

The problem of measuring the thermal conductivity of thin-film bismuth samples on a substrate is considered. Methods for measuring thermal conductivity applicable to the study of the properties of thin films are considered. Selected optimal conditions for the experiment. Using mathematical modeling of the laser flash method, the possibilities and limits of using standard and modified laser flash methods are shown.

Keywords: thermal conductivity, simulation, thermoelectric.

Введение

В последнее время все больший интерес вызывают термоэлектрические материалы в пленочном состоянии. В этой связи необходимо является изучение теплофизических свойств низкоразмерных термоэлектрических объектов.

Эффективность термоэлектрических элементов определяется безразмерным коэффициентом термоэлектрической добротности ZT , который выражается формулой (1):

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T, \quad (1)$$

где S -коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, κ - теплопроводность материала. Для обеспечения эффективной работы термоэлектрических преобразователей энергии термоэлектрики должны обладать высокими значениями коэффициентов Зеебека и электропроводности, а также низкими значениями коэффициента теплопроводности.

В пленках из-за малости толщины возникают размерные эффекты, которые могут способствовать увеличению эффективности термоэлектрических элементов. Наличие в тонких пленках поверхностных границ раздела кристаллитов и границ зерен также может увеличивать эффективное рассеяние фононов.

Тонкая пленка термоэлектрика находится на подложке. Подложка задает структуру пленки: размер и ориентацию кристаллитов. При охлаждении или нагревании из-за несоответствия линейного температурного коэффициента расширения пленки и подложки, подложка может растягивать или сжимать пленку. В некоторых термоэлектрических веществах, например, в висмуте, наблюдается сильная зависимость физических свойств от направления одноосной механической деформации [1, с. 624]. Наличие анизотропии в материале приводит к необходимости измерения продольной и поперечной составляющей теплопроводности тонких пленок.

Так как толщина пленки d_{film} намного меньше толщины подложки d_{subst} , при измерении теплопроводности тонких пленок, подложка способна вносить существенный вклад в результаты измерений.

Методы измерения теплопроводности пленок

Существует много методов измерения теплопроводности. Большинство методов хорошо работают с определенными материалами и толщинами образцов. Однако многие из них оказываются неэффективны, когда речь заходит об измерении теплопроводности тонких пленок, находящихся на подложке.

3 ω метод. Хорошие результаты при исследовании тонкопленочных объектов показывает 3ω метод [2, с. 7]. Данным методом можно производить измерения термоэлектрических пленок толщиной несколько десятков нанометров.

Изготовление образца представляет собой сложный технологический процесс: необходимо напылить очень тонкий резистивный нагреватель, по которому будет протекать переменный электрический ток, при этом сопротивление пленки, в которой измеряем теплопроводность, должно быть намного больше, чем у резистивного нагревателя. Иначе необходимо будет поместить между пленкой и нагревателем очень тонкий изолирующий слой, чтобы переменный электрический ток протекал только через резистивный нагреватель. Необходимым условием измерения является то, что толщина

резистивного нагревателя много меньше суммарной толщины пленки и подложки.

При этом существуют ограничения по использованию материалов подложек. Материал подложки должен иметь теплопроводность намного больше теплопроводности тонкой пленки. Для данного метода нельзя использовать диэлектрические подложки (полиимид, слюда, стекла). Поэтому в качестве подложки чаще всего используется кремний. Для тонких пленок выбор материала подложки является важным фактором, потому что подложка задает структуру и ориентацию кристаллитов, и соответственно влияет на характер свойств тонких пленок [3, с. 879]. Можно ожидать, что теплофизические свойства пленок, выращенных на диэлектрических подложках, будут отличаться от свойств пленок на кремнии.

Метод тепловых динамических решеток. Метод основан на создании на поверхности образца нестационарной тепловой решетки с помощью интерферирующих лазерных пучков [4 с. 295]. Для образцов, у которых фононная и оптическая составляющая колебаний решетки различаются, данный метод не применим. К числу таких материалов относится висмут.

Метод лазерной вспышки (laser flash method) Метод получил распространение из-за простоты использования и отсутствия специфических требований к подготовке образцов [5, с. 1680]. Он позволяет довольно быстро получить результаты, при этом точность измерения во многих случаях достаточно высока. Метод заключается в том, что с помощью лазерного импульса нагреваем одну сторону образца, а с тыльной стороны образца снимаем зависимость температурного отклика от времени. Коэффициент теплопроводности выражается формулой (2) и связан с толщиной пленки h и временем $t_{1/2}$, соответствующему половине от максимума нагрева тыльной стороны образца (см. рисунок 1):

$$\alpha = 1,36976 \cdot \frac{h^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (2)$$

Для решения данной проблемы было предложено два модифицированных метода лазерной вспышки, для измерения теплопроводности тонких пленок [6, с. 317, 7, с. 837, 8, с. 103]. Особенностью модифицированных методов заключается в том, что они позволяют измерить продольную теплопроводность пленок.

Модифицированные методы применялись для экспериментального измерения теплопроводности однослойных металлических образцов.

Пленочный термоэлектрики представляет собой двухслойную структуру: пленка находится на подложке. Поэтому в настоящей работе методом математического моделирования рассмотрена возможность применения этих методов для исследования пленочных термоэлектриков.

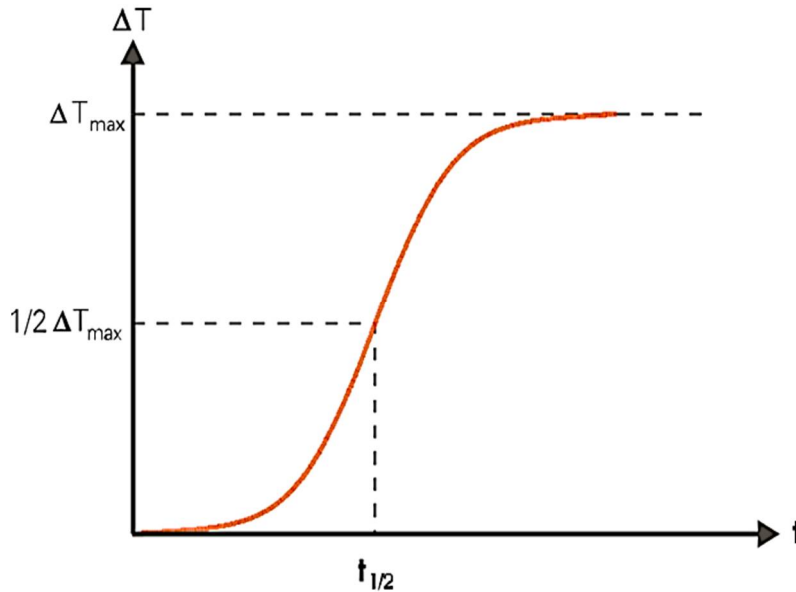


Рис. 1. Пример температурного отклика с тыльной стороны образца при исследовании теплопроводности методом лазерной вспышки

Моделирование эксперимента

В программном продукте Comsol Multiphysics методом математического моделирования был проведен анализ процессов, происходящих в тонких пленках при измерении методом лазерной вспышки.

Уравнения модели:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q, \quad (3)$$

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T, \quad (4)$$

Граничные условия:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = Q_b, \quad (5)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T^4) \quad (6)$$

Математическое моделирование проводилось при следующих значениях характеристики модели.

Геометрическая модель измеряемых образцов была рассмотрена как структура, состоящие из четырех слоев: термоэлектрическая пленка, подложка и два слоя графита, покрывающего нижнюю и верхнюю поверхности образца (рисунок 2). В процессе измерений образцы должны равномерно поглощать тепло и должно отсутствовать отражение высокоэнергетического пучка, создаваемого лазером или ксеноновой вспышкой. Поэтому в геометрической модели было учтено нанесение дополнительного покрытия из графита с двух сторон образца.

В геометрической модели использованы стандартные размеры образца для исследования. Диаметр образца составлял $d=12.7$ мм, диаметр области детектирования, исследуемой инфракрасным датчиком, $d_l=7.85$ мм.

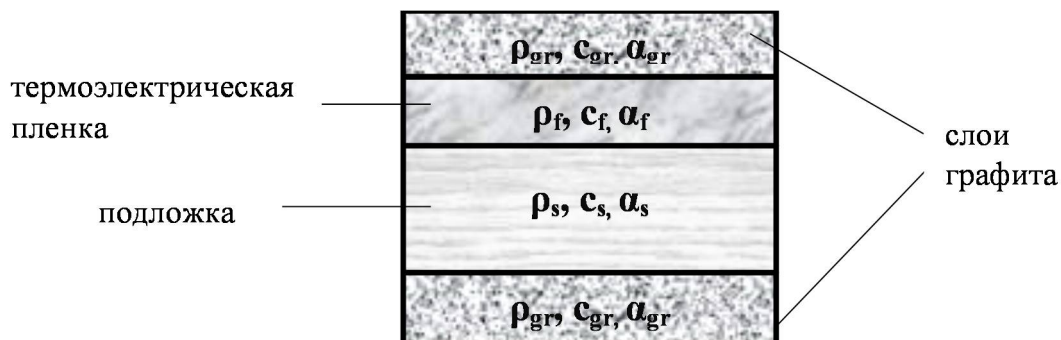


Рис. 2. Структура тонкопленочного образца, покрытого графитом

Длительность лазерного импульса $t_p=2$ мс, что соответствует заводским параметрам установки. Температура окружающей среды составляла $T_{amb}=293$ К.

Стандартный метод лазерной вспышки. Моделировалось измерение коэффициента температуропроводности подложек, выполненных из полиимида. Толщина подложек варьировала от 20 мкм до 45 мкм. Мощность лазерного импульса принималась равной фиксированной величине. На рисунке 3 показаны расчетные временные зависимости температуры тыльной стороны образцов подложек различных толщин.

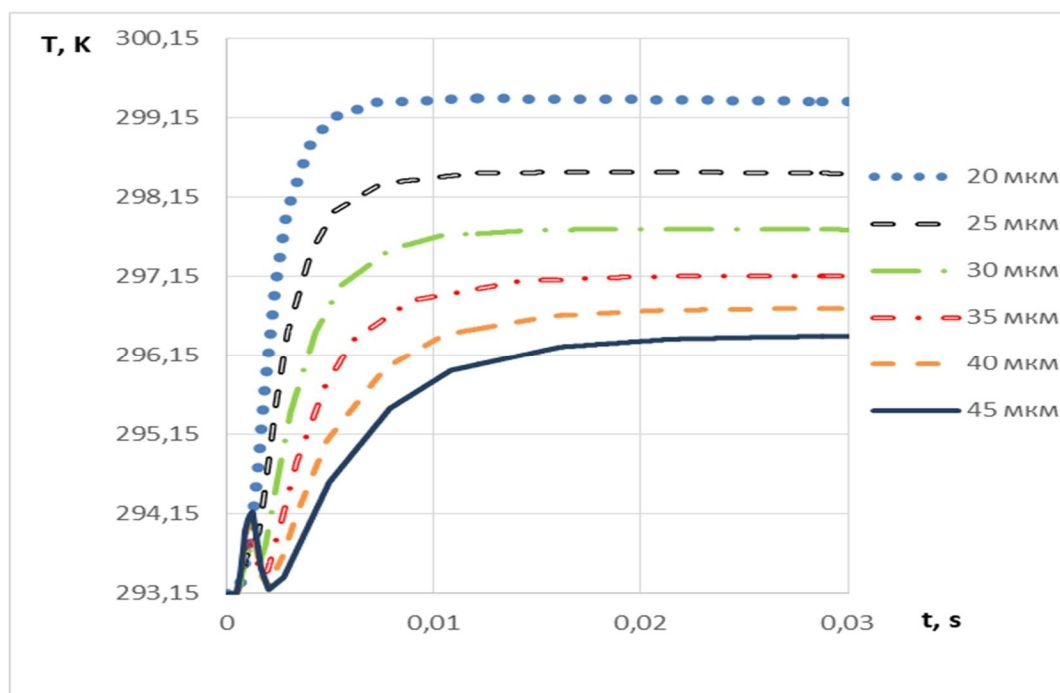


Рис. 3. График температурного отклика образца, регистрируемого инфракрасным детектором, для образцов подложек разных толщин

Показано, что если толщина подложки с пленкой составляет менее 40 мкм, то происходит наложение времени импульсного нагрева и температурного отклика. В результате экспериментальная кривая нагрева искажается, что затрудняет интерпретацию полученных результатов.

Для того чтобы избежать этой проблемы, при измерениях пленочных образцов стандартным методом следует использовать подложки толщиной больше 40 мкм.

Модифицированный метод лазерной вспышки. Для исследования пленочных образцов могут быть использованы модифицированные laser flash методы, предложенные в работах [6, с. 317, 7, с. 837, 8, с. 103]. Суть методов заключается в создании смещения области детектирования температуры относительно оси падающего луча лазерной вспышки (рисунок 4, b) с помощью дополнительной системы щелей и экранов. Эти методы позволяют производить измерение продольной составляющей проводимости теплопроводность тонких металлических образцов вдоль плоскости пленки. Данные методы позволяют исключить влияние длительности импульса на измерения коэффициент температуропроводности.

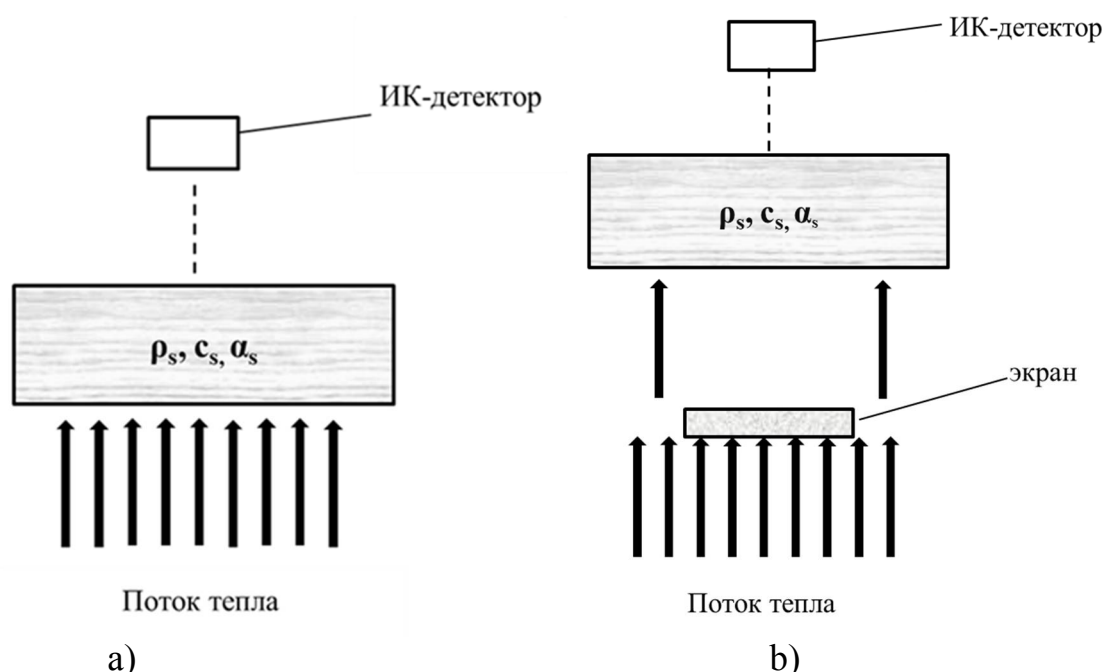


Рис. 4. Схема, поясняющая процесс измерения коэффициента температуропроводности по стандартному и модифицированному методу Паркера:

а) стандартный метод Паркера и б) модифицированный метод Паркера [8, с. 103]

Диаметр образца $d=12.7$ мм, состав и структура образцов соответствовала представленной на рис. 2. Длительность лазерного импульса $t_p=2$ мс, температура окружающей среды составляла $T_{amb}=293$ К.

В стандартном методе вся поверхность образца облучается импульсом лазерной вспышки (рис. 4, а). В модифицированном методе попадание части пучка на фронтальной поверхности образца ограничивается экраном (рис. 4, б).

С помощью математического моделирования были подобраны оптимальные размеры экрана для исследования тонкопленочного образца на диэлектрической подложке. Диаметр экрана составил $d_1=7.85$ мм, радиус области исследуемой инфракрасным датчиком $d_2=7.85$ мм.

На рисунке 5 представлены результаты моделирования зависимостей температурного отклика, измеряемого с тыльной стороны пленочных образцов висмута при использовании модифицированного метода лазерной вспышки с экраном оптимальных размеров. Толщина подложки из полиимида составляла 20 мкм и толщина графитового слоя 5 мкм. Толщина пленки висмута варьировала от 20 до 1 мкм.

Показано, что чем тоньше пленка висмута, тем больший вклад в измерения коэффициента температуропроводности вносит подложка.

Исследование влияния соотношения толщин пленки и подложки на неопределенность измерений коэффициента температуропроводности показало, что для обеспечения достоверности результатов и высокой точности измерений коэффициента теплопроводности следует соблюдать ограничение соотношения толщин пленки и подложки 1:10.

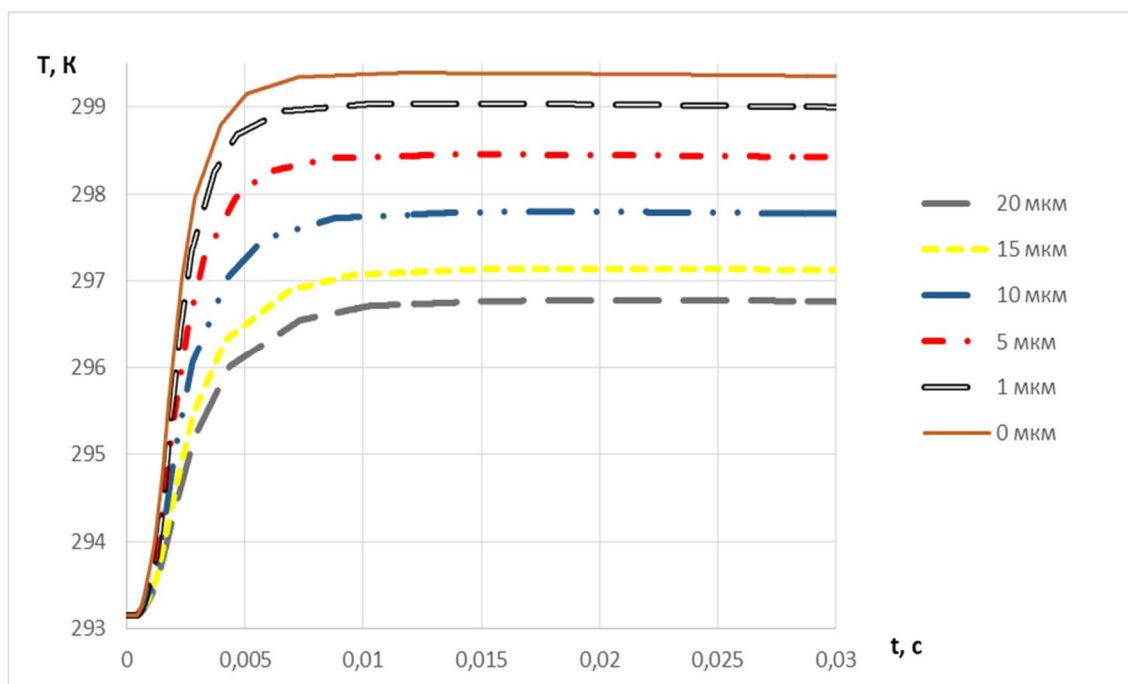


Рис. 5. График временных зависимостей температурного отклика пленочных образцов висмута на подложке из полиимида толщиной 20 мкм для различных значений толщин пленки висмута

Заключение

Проанализированы методы, применимые для исследования теплофизических свойств пленочных термоэлектриков и возможные ограничения по толщине образца, составу и свойствам материалу подложки и термоэлектрической пленки.

Рассмотрена возможность исследования стандартным и модифицированным методам лазерной вспышки пленочных образцов висмута на подложке из полиимида. Исследовано влияние толщины образца на результат измерений. При толщинах образца менее 40 мкм происходит наложение длительности импульсного нагрева и температурного отклика. Поэтому кривая температурного отклика искажается, и точность измерения коэффициента температуропроводности понижается.

Использование модифицированных методов позволяют избежать данной проблемы. Для обеспечения достоверности результатов и высокой точности измерений коэффициента теплопроводности необходимо соблюдать соотношение толщины пленки и подложки 1:10.

Список литературы:

1. Grabov V.M., Komarov V.A., Kablukova N.S., Galvanomagnetic properties of thin films of bismuth and bismuth-antimony alloys on substrates with different thermal expansions// *Physics of the Solid State*. – 2016. – Т. 58, № 3. – p. 622–628.

2. Beaudhuin M. Thermal conductivity measurement of thin layers by the 3ω method / Technical note TN-2006/00375, Philips Report, based on M. Beaudhuin, M.Sc. thesis, INPG. – 2006. – 75 с.

3. Kablukova N.S., Komarov V.A., Skanchenko D.O., Makarova E.S., Demidov E.V. Galvanomagnetic properties of bismuth films with a thin antimony coating or sublayer *Semiconductors*. – 2017. – Т. 51. № 7. – С. 879–882.

4. Е.В. Ивакин, М. Ганджали, А.В. Суходолов, В.В. Филиппов, *Квантовая электроника*. – 2004. – том 34, номер 3. – С. 294–298.

5. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., A Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, *Journal of Applied Physics*. – 1961. – 32 (9). – pp. 1679–1684.

6. Ohta H., Shibata H., Waseda Y., New attempt for measuring thermal diffusivity of thin films by means of a laser flash method // *Review of Scientific Instruments*. – 1989. – 60 (3). – p. 317–321.

7. Shibata H., Ohta H., Waseda Y., New Laser-Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity of Isotropic and Anisotropic Thin Films // *Materials Transactions, JIM*, . – 1991. – Vo.32, No.9. – p. 837–844.

8. Нищев К.Н., Новопольцев М.И., Беглов В.И., Окин М.А., Лютова Е.Н. Измерение температуропроводности тонких металлических слоев методом лазерной вспышки // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*. – 2015. – № 4 (36). – С. 101–110.

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПОЛЕВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГРУНТОВ МЕТОДОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ЗОНДА ПОСТОЯННОЙ МОЩНОСТИ

Кириллин А.Р.¹, Жирков А.Ф., Малышев А.В., Большев К.Н.

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН

677010, г. Якутск, улица Мерзлотная, д. 36

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН

677890, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1

¹ mouks@ya.ru

SOFTWARE AND HARDWARE COMPLEX FOR FIELD DETERMINATION OF THE HEAT CONDUCTIVITY OF GROUNDS BY THE METHOD OF CYLINDRICAL PROBE POWER PROBE

Kirillin A.R.¹, Zhirkov A.F., Malyshev A.V., Bolshev K.N.

Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences

36, Merzlotnaya St., 677010, Yakutsk

The Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS

1, Oktyabr'skaya str., 677890, Yakutsk

В статье рассматривается применение метода короткого цилиндрического зонда постоянной мощности для определения теплофизических характеристик тел. Приводятся зависимости для расчета теплопроводности и температуропроводности. Описывается автоматизация измерительной установки.

Ключевые слова: теплопроводность, температуропроводность, нестационарный метод, метод короткого цилиндрического зонда.

The article discusses the use of the method of a short cylindrical probe of constant power for determining the thermophysical characteristics of bodies. The dependences for the calculation of thermal conductivity and thermal diffusivity are given. The automation of the measurement setup is described.

Keywords: thermal conductivity, thermal diffusivity, nonstationary method, short cylindrical probe method.

Задача по разработке приборов для полевых определений теплопроводности скальных и дисперсных грунтов в мерзлом и талом состояниях, является актуальной. В настоящее время практически отсутствуют приборы для исследования теплопроводности грунтов в широком диапазоне. Выпускаемые в настоящее время серийные приборы, такие как зарубежный

DECAGON DEVICES KD-2 Pro с пределом от 0,02 до 4 Вт/(м·°С) или отечественный ИТП МГ-4 «Зонд» с пределом измерения от 0,03 до 1 Вт/(м·°С) не охватывают весь интересующий диапазон теплопроводности, к тому же имеют высокую неопределенность измерения, и как правило представляют собой «черный ящик», т.е. их невозможно адаптировать, модифицировать под решение поставленных задач. В связи с этим разработан программно-аппаратный комплекс на базе АЦП ZetLab 230, который гибкий в плане выбора оптимальных параметров, и позволяет реализовать в полной мере идею метода зонда, учесть конечность длины зонда, его собственную теплоемкость и термическое сопротивление, что позволит в целом улучшить метрологические характеристики разрабатываемого прибора и однозначность получаемых данных.

Теория метода

Если короткий цилиндрический источник тепла (зонд) постоянной мощности нагрева Q введен в стенку полуограниченной среды ($z > 0$) (рис. 1) с изолированной поверхностью, то избыточная температура источника (зонда) в начале координат ($r=0, z=0$) у стенки исследуемого массива при больших значениях времени, когда $r \geq (R^2 + l^2)$ описывается формулой [1], [3]:

$$\vartheta_\tau = (q_l/2\pi\lambda)(A - \frac{l}{\sqrt{\pi a \tau}}) \quad (1)$$

где $\vartheta_\tau = t_\tau - t_c$ - избыточная температура источника тепла; t_τ - температура источника тепла в точке $r=0, z=0$ в любой момент времени τ ; t_c - постоянная начальная температура массива; $q_l = Q/l$ - мощность нагрева источника тепла на единицу его длины l ; R - радиус зонда; λ и a - коэффициенты тепло- и температуропроводности массива пород;

$$A = \frac{l}{R(\sqrt{l + \frac{l^2}{R^2}})} + \ln(\frac{l}{R} + \sqrt{1 + \frac{l^2}{R^2}}) - \text{постоянная зонда.}$$

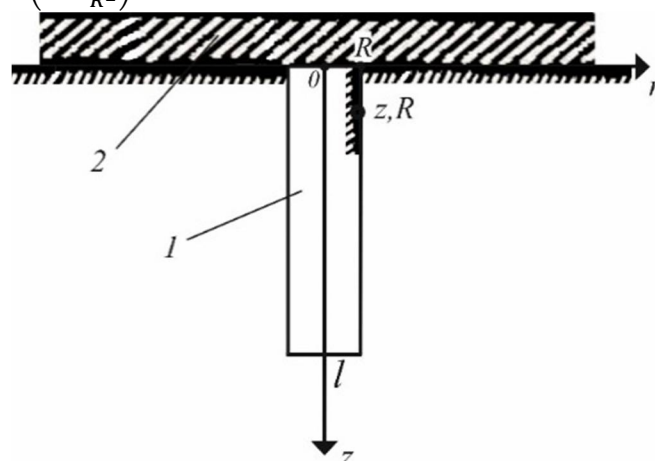


Рис. 1. Схема расположения короткого цилиндрического источника тепла в полуограниченной среде: 1 – источник тепла; 2 – теплоизоляционный слой

Из формулы (1) следует, что, если данные наблюдений опыта ϑ_τ или Δn_τ обработать в виде графика зависимости ϑ_τ (или Δn) от параметра $1/\sqrt{\tau}$, то получится асимптотическая прямая (рис. 2).

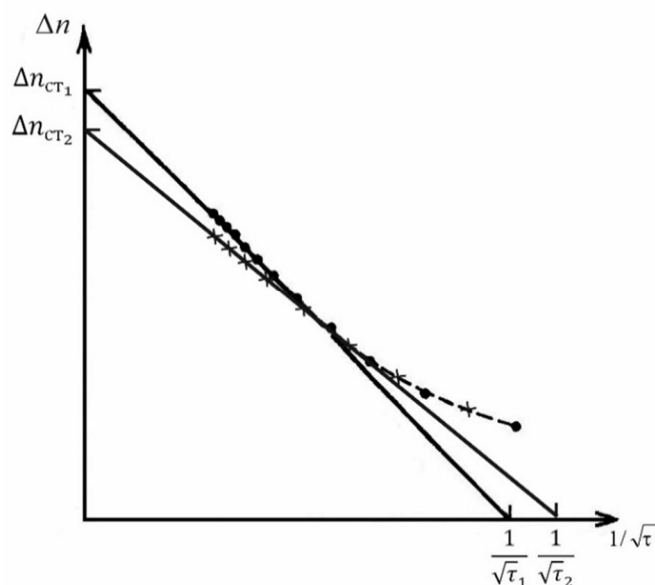


Рис. 2. График зависимости показаний гальванометра Δn (дел.) от параметра $1/\sqrt{\tau}$ [$c^{-1/2}$]

Точки пересечения этой прямой с осями ординат и абсцисс соответственно дадут $\vartheta_{СТ1}$ или $\Delta n_{СТ1}$ и $1/\sqrt{\tau}$, которые могут быть использованы в расчете теплофизических свойств. По стационарному повышению температуры зонда $\vartheta_{СТ1}$ рассчитывается коэффициент теплопроводности материала

$$\lambda = q_l A / 2\pi \vartheta_{СТ1} \quad (3)$$

Коэффициент температуропроводности определится по величине

$$a = \frac{l^2}{\pi A^2} \left(\frac{1}{\sqrt{\tau_1}} \right)^2 \quad (4)$$

Устройство программно – аппаратного комплекса

Зонд (рис. 3) состоит из металлического трубчатого корпуса 1, внутри которого вмонтирован электрический нагреватель 2. «Горячий» спай 3 термопары припаян к центру корпуса зонда у основания его теплоизоляционной ручки 7 (первый вариант) или к середине длины поверхности корпуса зонда (второй вариант), а «холодный» спай 4 выведен за пределы зонда. Один из концов корпуса заглушен, а другой – прикреплен к цилиндрической ручке 7, выполненной из материала с низким коэффициентом теплопроводности (например, эбонит). Ручка снабжена гибкой поролоновой насадкой 6, теплоизолирующей на поверхности массива зону диаметром около 15-20 диаметров зонда. Отверстие в ручке 8, через которое пропущены провода от электронагревателя и термопары, заполнено

водонепроницаемым веществом, например, парафином, а полость корпуса 1 – веществом с высокой теплопроводностью, например, легкоплавким сплавом Вуда. Размеры зонда выбираются исходя из соотношения: $l \geq 10R$, в частности, $R = 0,3$ и $l = 3$ см.

Нагреватель 2 включен в цепь с источником тока 10, реле («ключом» подключения питания) 9 и эталонным сопротивлением для регулировки питания 11.

Цепь термопары и схема источника нагрева соединена с АЦП-ЦАП ZetLab 230 12 и контролируется специальным программным обеспечением (ПО), написанным на языке программирования Delphi 7, через персональный компьютер.

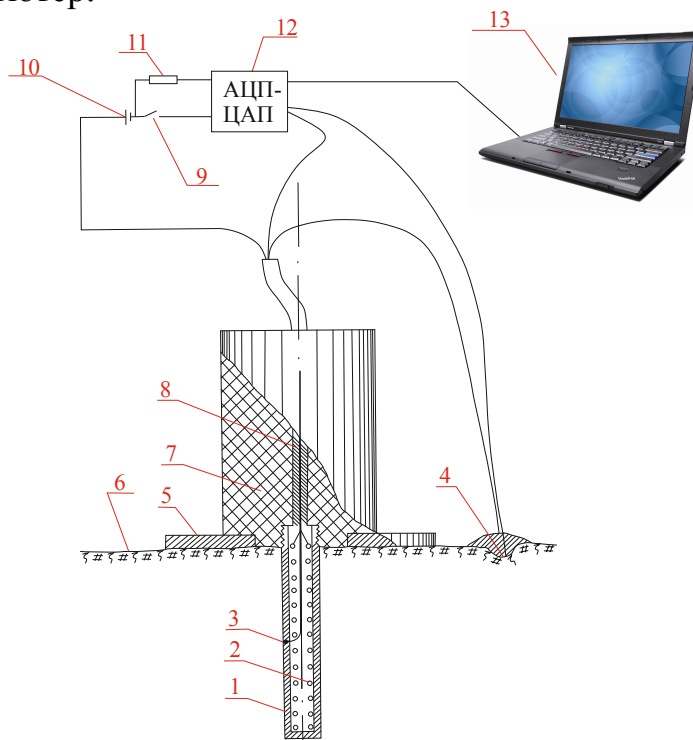


Рис. 3. Схема конструкции программно-аппаратного комплекса для полевого определения теплопроводности грунтов методами цилиндрического зонда постоянной мощности



Рис. 4. Работа программного обеспечения для программно-аппаратного комплекса

Программно-аппаратный комплекс автоматизирован и адаптирован для использования в полевых условиях. Перед началом работ зонд вводится в исследуемый массив и выстаивается в течении 15-20 минут, а «холодный» спай термопары помещается в среду на расстоянии 10-30 см от зонда. Для уменьшения термического сопротивления в зоне контакта зонда с исследуемым массивом полость заполняется теплопроводной пастой. После стабилизации температурного поля системы запускается нагрев через ПО, которое в последующем контролирует весь процесс измерения (рис. 4). Процесс измерения теплопроводности занимает 15-20 мин.

Заключение

Для научных и практических целей часто бывают недостаточными возможности серийно выпускаемых приборов для определения теплофизических свойств грунтов. Исходя из этого ИМЗ СО РАН совместно с ИФТПС СО РАН разработали программно-аппаратный комплекс для полевого определения теплопроводности грунтов методом короткого цилиндрического зонда постоянной мощности на основе аналого-цифрового преобразователя ZetLab 230, используя теоретические разработки г.н.с. ИМЗ СО РАН д.т.н. Р.И. Гаврильева [1], [2], [3].

Основным достоинством разрабатываемого комплекса является: широкий охват диапазона теплофизических свойств, скорость определения, полная автоматизация, возможность дополнения и усовершенствования установки в процессе определения изменения теплофизических свойств грунтов и горных пород.

Благодарности.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта СО РАН IX.135.2.3. «Геотемпературное поле и трансформация криолитозоны Северной Азии и горных областей Центральной Азии», грантов РФФИ № 18-55-53041 и № 18-41-140008.

Список литературы:

1. Гаврильев Р.И. Метод короткого цилиндрического зонда для определения теплофизических свойств почв и горных пород // ИФЖ. – 1984. – Т.17, №5. – С. 855–856.
2. Гаврильев Р.И. Каталог теплофизических свойств горных пород Северо-Востока России. – Якутск: Изд-во ФГБУН Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, 2013 – 172 с. : ил., табл.; 29 см.; ISBN 978-5-93254-124-1: 300.
3. Гаврильев Р.И. Теплофизические свойства горных пород и напочвенных покровов криолитозоны. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 1998. С. 60–62.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ОБРАЗЦА НА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ВСПЫШКИ**

**Асач А.В., Фомин В.Е., Тхоржевский И.Л.,
к.т.н., доцент Новотельнова А.В., Тукмакова А.С.**

Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

**INVESTIGATION OF THE IMPACT OF GEOMETRICAL PARAMETERS
OF THE SAMPLE ON THE UNCERTAINTY OF MEASUREMENT OF
THERMOPHYSICAL PROPERTIES BY THE LASER FLASH METHOD**

**Asach A.V., Fomin V.E., Tkhorzhevsky I.L.,
ph.d., associate professor Novotelnova A.V., Tukmakova A.S.**

ITMO University

49, Kronverkskiy pr., 197101, St. Petersburg

Исследовано влияние геометрических параметров образца на точность измерения коэффициента теплопроводности материалов импульсным методом. В программной среде Comsol Multiphysics создана математическая модель, позволяющая оценить неопределенность измерений коэффициента теплопроводности. Исследованы зависимости неопределенности измерений для образцов цилиндрической формы с различным значением толщины и диаметра. Показано, что неопределенность измерений возрастает экспоненциально с уменьшением толщины образца, и наибольший рост наблюдается у материалов с наибольшей теплопроводностью. Изменение диаметра образца не имеет явного влияния на неопределенность измерений. Наиболее точные измерения будут наблюдаться у образцов при соблюдении отношения толщины образца к его диаметру не менее 0.2.

Ключевые слова: теплопроводность, математическая модель, неопределенность измерений.

The influence of the geometric parameters of the sample on the measurement accuracy of the thermal conductivity of materials by the pulse method is investigated. A mathematical model has been created in the Comsol Multiphysics software environment, which allows estimating the uncertainty of measuring the thermal conductivity coefficient. The dependences of the measurement uncertainty for cylindrical samples with different thickness and diameter are investigated. It is shown that the measurement uncertainty increases exponentially with decreasing sample thickness, and the highest growth is observed for materials with the highest thermal conductivity. Changing the sample diameter has no obvious effect on the measurement uncertainty. The most accurate measurements will be observed for

samples with respect to the ratio of the sample thickness to its diameter of not less than 0.2.

Keywords: thermal conductivity, mathematical model, measurement uncertainty.

Введение

Измерение коэффициента теплопроводности различных материалов является одной из основных задач в области теплофизических измерений. Методы его измерения делятся на два больших класса: стационарные и нестационарные. При стационарном методе коэффициент теплопроводности определяется путем измерения падения температуры на сторонах образца, помещенного между источником тепла с известным значением тепловой мощности и теплоотводом.

При нестационарном методе коэффициент теплопроводности κ рассчитывается через промежуточную теплофизическую характеристику – коэффициент температуропроводности a .

$$\kappa = a \cdot C_p \cdot \rho, \quad (1)$$

где ρ – плотность образца, C_p – коэффициент теплоемкости образца.

Расчет значения коэффициента теплопроводности таким методом имеет существенное преимущество в скорости измерений, но обладает целым рядом условий, необходимых для обеспечения его точности.

К нестационарному методу измерения коэффициента теплопроводности относится импульсный метод. В данном методе коэффициент температуропроводности определяется посредством измерения времени распространения импульса тепловой энергии в толщине образца. К основным факторам, влияющим на качество измеряемой величины, можно отнести время и форму импульса лучистой энергии, подводимой к образцу, конечное значение поперечных геометрических размеров образца, теплоотдачу с его поверхности, а также другие факторы, косвенно связанные с вышеперечисленными. В данной работе будет рассмотрено влияние геометрических параметров образца на неопределенность измерения теплофизических свойств в методе лазерной вспышки.

Описание математической модели

Метод лазерной вспышки был предложен Паркером в 1961 году [1]. Суть метода заключается в определении температуропроводности на основании термограммы – временной зависимости изменения температуры на одной стороне образца при условии облучения его обратной стороны импульсом лучистой энергии.

Коэффициент температуропроводности материала a определяется по формуле [1]:

$$a = \frac{1.38h^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (2)$$

где h – высота образца, $t_{1/2}$ – время достижения половины максимального значения температуры на его стороне. Данная формула выведена для условий отсутствия теплообмена с окружающей средой, бесконечно малой длительности импульса и бесконечного поперечного размера образца. Производители оборудования должны учесть эти факторы, для обеспечения высокой точности измерений. Установки, построенные на основе импульсного метода, проводят измерения в вакууме для уменьшения тепловых потерь в окружающую среду, ограничивают длительность импульса энергии до 2% от общего времени достижения максимальной температуры на обратной стороне образца, а также жестко ограничивают геометрические параметры образцов. Так, например, образцы для измерительной установки фирмы Linseis (Германия) имеют строгую градацию по диаметру (3, 6, 10, 12.7, 25.4 мм). Вопросами влияния этих факторов на неопределенность измерений начали заниматься сразу после опубликования методики измерения [2, 3] и продолжают по сей день [4, 5].

Влияние геометрических факторов нами рассмотрено с использованием современной программной среды математического моделирования Comsol Multiphysics.

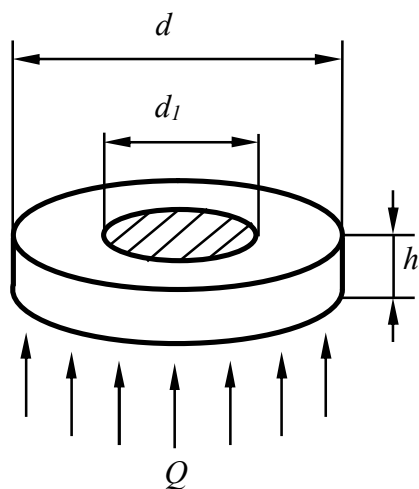


Рис. 1. Геометрическая форма образца

В качестве исходной геометрической формы образца был выбран диск диаметром d и высотой h (рисунок 1). Нижняя сторона облучалась импульсом лучистой энергии мощностью Q . С части верхней поверхности, ограниченной диаметром d_1 снималась термограмма. Соотношение диаметров образца и области детектирования составляло $d_1/d = 0.67$ [5]. Значение мощности Q подбиралось таким, чтобы рост температуры на обратной стороне образца лежал в диапазоне 1.5 ± 0.5 К. Теплообмен с окружающей средой был задан, как радиационный теплообмен по всей поверхности образца. Степень черноты

тела принималась равной 0.9, так как при измерениях импульсным методом поверхность образца покрывают тонким слоем графита. Начальная температура образца и температура окружающей среды принимались равными 293.15 К. Неопределенность измерений δ рассчитывалась по формуле:

$$\delta = \frac{|\kappa_m - \kappa_c|}{\kappa_m + \kappa_c} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где κ_m – коэффициент теплопроводности материала, κ_c – коэффициент теплопроводности, рассчитанный по результатам моделирования.

Для измерительных установок фирмы Linseis, определяющих теплопроводность импульсным методом, существуют рекомендации по минимальной толщине образца в зависимости от его теплофизических свойств (таблица 1).

Таблица 1.

Рекомендуемые значения толщины образца

Материал	Температуропроводность, мм ² /с	h, мм
Пластик	0.01 ÷ 1	0.1 ÷ 3.0
Керамика	1 ÷ 50	0.5 ÷ 5.0
Металл	50 ÷ 1200	1.0 ÷ 5.0

Для моделирования были выбраны следующие материалы: медь, оксид алюминия и антимонид цинка. Их теплофизические свойства представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Теплофизические свойства материалов

Материал	C_p , Дж/(кг·К)	ρ , кг/м ³	κ , Вт/(м·К)
Cu [6]	385.0	8700	400
Al ₂ O ₃ [7]	775.0	3970	39.0
ZnSb [8]	133.6	6330	2.25

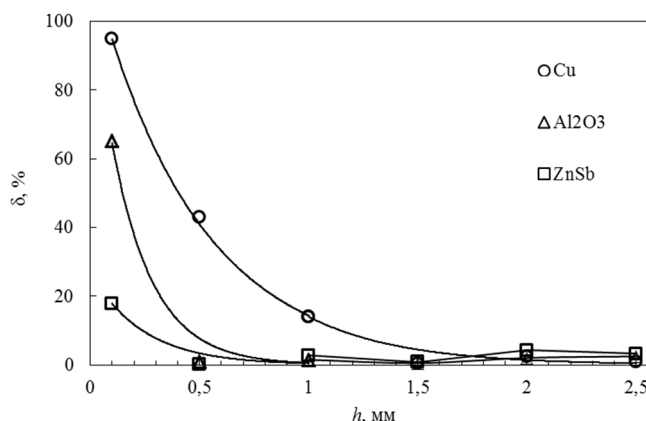


Рис. 2. График зависимости неопределенности измерений от высоты диска при постоянном диаметре ($d = 12.7$ мм)

Результаты

В процессе моделирования исследовалось влияние толщины и диаметра образца на результирующее значение коэффициента теплопроводности, рассчитанного по формуле (2). Результаты моделирования представлены на рисунках 2-4.

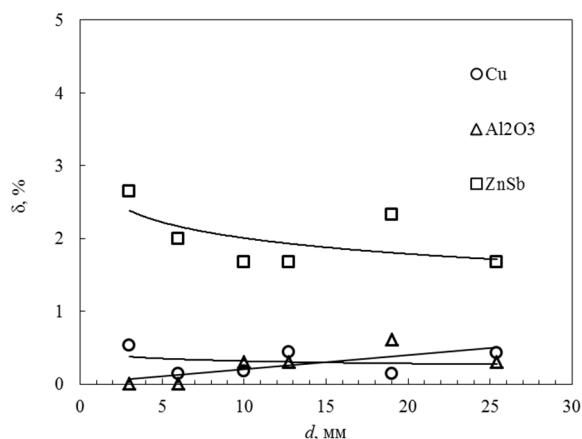


Рис. 3. График зависимости неопределенности измерений от диаметра диска при постоянной высоте ($h = 2.1 \text{ мм}$)

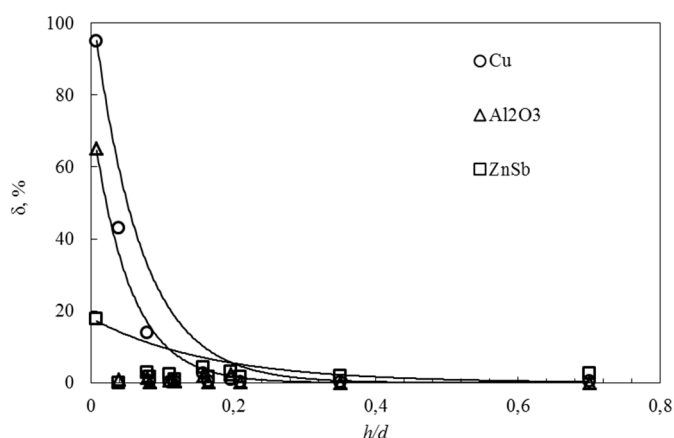


Рис. 4. График зависимости неопределенности измерений от соотношения высоты диска к диаметру

Выводы

На основании результатов моделирования можно сделать вывод о том, что неопределенность измерений зависит от геометрических размеров образца. При соблюдении рекомендуемых размеров образца неопределенность существенно не зависит от диаметра и не превышает значений неопределенности, заявленной производителем измерительной установки. При снижении высоты образца неопределенность возрастает.

Анализируя зависимость δ от соотношения высоты образца и диаметра можно заключить, что наиболее точные результаты измерений можно достичь при соблюдении соотношения $h/d > 0.2$. При соблюдении этого соотношения

неопределенность не будет превышать двух процентов для широкого спектра значений теплофизических параметров материалов.

Неопределенность измерений зависит от теплопроводности материала. С увеличением коэффициента теплопроводности материала неопределенность измерений возрастает.

Список литературы:

1. Parker W.J. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity // *Journal of applied physics*. – 1961. – Т. 32. – №. 9. – С. 1679–1684.

2. Mendelsohn A.R. The effect of heat loss on the flash method of determining thermal diffusivity // *Applied Physics Letters*. – 1963. – Т. 2. – №. 1. – С. 19–21.

3. Taylor R.E., Cape J.A. Finite pulse-time effects in the flash diffusivity technique // *Applied Physics Letters*. – 1964. – Т. 5. – №. 10. – С. 212–213.

4. Асач А.В. Проблемы измерения теплопроводности laser-flash методом на образцах нестандартной геометрии / А.В. Асач, Г.Н. Исаченко, К.Л. Самусевич, Д.В. Виноградский, М.А. Барабкин // VIII Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» (Санкт-Петербург, 15-17 ноября 2017 г.): Материалы конференции. – 2017. – С. 215–217.

5. Asach A.V. Effect of Sample-Shape Imperfection on Uncertainty in Measurements of the Thermal-Conductivity by the Laser-Flash Method / A.V. Asach, G.N. Isachenko, A.V. Novotelnova, V.E. Fomin, K.L. Samusevich, I.L. Tkhorjevskii // *Semiconductors*. – 2019. – Vol. 53. – № 6. – Pp. 723–726.

6. Kasap S., Capper P. (ed.). *Springer handbook of electronic and photonic materials*. – Springer, 2017.

7. William F. Smith, Hashemi J. *Foundations of materials science and engineering*. – Mcgraw-Hill Publishing, 2006.

8. Shabaldin A.A. et al. The influence of weak tin doping on the thermoelectric properties of zinc antimonide // *Journal of Electronic Materials*. – 2016. – Т. 45. – №. 3. – С. 1871–1874.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ КОНТАКТНОГО ТЕПЛООБМЕНА МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

Герасютенко В.В.¹, к.т.н. Кorableв В.А.¹, д.т.н. Шарков А.В.¹,
к.т.н. Минкин Д.А.²

¹ Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

² Санкт – Петербургский университет ГПС МЧС России
196105, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 149

¹ viktoriya.gerasyutenko@mail.ru

RESEARCH OF METHODS OF INTENSIFICATION OF CONTACT HEAT EXCHANGE BETWEEN ELEMENTS OF ELECTRONIC EQUIPMENT

Gerasyutenko V.V.¹, ph.d. Korablev V.A.¹, grand ph.d. Sharkov A.V.¹,
ph.d. Minkin D.A.²

¹ ITMO University

49, Kronverkskiy pr., 197101, St. Petersburg

² Saint-Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia
149, Moskovskiy prospect, 196105, St. Petersburg

В работе представлены результаты исследований теплопроводности новых термопаст на основе кремний – органических жидкостей с добавлением порошков оксидов металлов и карбидов. Проанализировано влияние дегазации на теплопроводность паст. В частности удалось получить увеличение теплопроводности пасты на основе кремний – органического масла с добавлением нитрида бора с 1,8 до 2,2 Вт/м·К. Приведены результаты исследований контактных термических сопротивлений между поверхностями с различной шероховатостью. Описана технология получения индиевой фольги и представлены результаты измерений контактных термических сопротивлений с индиевыми прокладками.

Ключевые слова: контактное термическое сопротивление, термопаста.

The paper presents the results of studies of thermal conductivity of new thermal grease based on silicon - organic liquids with the addition of powders of metal oxides and carbides. The effect of degassing on the thermal conductivity of pastes is analyzed. In particular, it was possible to obtain an increase in thermal conductivity of the paste based on silicon - organic oil with the addition of boron nitride from 1,8 to 2,2 W / m • K. The results of studies of contact thermal resistance between surfaces with different roughness are given. The technology of obtaining

indium foil is described and the results of measurements of contact thermal resistance with indium gaskets are presented.

Keywords: contact thermal resistance, thermal grease.

Актуальной на сегодняшний день проблемой в современной электронике является проблема уменьшения контактных термических сопротивлений (КТС). Наличие контактного термического сопротивления приводит к повышению перепада температур между соприкасающимися поверхностями в деталях и узлах, достигающему при тепловых потоках высокой плотности, десятков и сотен градусов.

Для уменьшения КТС применяют специальные пасты, клеи и прокладки, особым образом обрабатывают поверхности, увеличивают давление в зоне контакта и применяют другие технические приемы.

Исследование теплового режима прямо-передающих модулей (ППМ) с воздушным охлаждением показало, что значительные перепады температур возникают в местах передачи тепла от корпуса к тепловым трубам в области крепления СВЧ - транзисторов и тепловых труб к воздушным радиаторам.

Контактное тепловое сопротивление (КТС) возникает по следующим причинам:

- отклонение формы мест соединения от номинальной;
- шероховатость контактирующих поверхностей;
- наличие покрытий и окисных пленок на поверхностях;
- деформация деталей при сборке под воздействием соединительных винтов.

Величина контактного сопротивления зависит также от следующих факторов:

- нормального давления в зоне контакта P ;
- теплопроводности контактирующих материалов λ_m ;
- упругости материалов, характеризуемых модулем E ;
- теплопроводности среды, заполняющей область контакта λ_c ;
- номинальной площади контакта A .

Существующие методы расчета позволяют сделать прогноз величины КТС, однако учет всех перечисленных факторов и особенностей конструкции аналитическим путем достаточно сложен, поэтому необходимо провести экспериментальные исследования зависимости величин КТС в различных условиях [1].

Целью данной работы является исследование методов обеспечения увеличения контактного теплообмена между элементами электронной аппаратуры. Для этого были проведены исследования теплопроводности термопаст и исследования контактных термических сопротивлений.

Теплопроводность современных паст для измерения контактных термических сопротивлений (КТС)

Один из самых распространенных приемов для изменения величины КТС – использование термопасты, пластичного вещества с высокой теплопроводностью. Теплопроводная паста применяется в качестве состава, который обеспечивает эффективный тепловой контакт между двумя соприкасающимися или сближенными поверхностями в аппаратуре и оборудовании различного назначения [2 – 7]. Термопаста чаще всего используется в электронных устройствах для отвода теплоты от компонентов, смонтированных на радиаторе (например, от ЦП). Небольшое количество пасты, нанесенное на область теплового контакта, распределяется при прижиге поверхностей друг к другу. При этом паста заполняет мельчайшие углубления в поверхностях и вытесняет воздух, обладающий крайне низкой теплопроводностью.

Применяемая в настоящее время паста КПТ-8 (кремнийорганическая паста теплопроводная) имеет недостаточную для обеспечения нормального теплового режима приемо-передающих модулей теплопроводность (от 0,7 до 1 Вт/(м·К)).

В ходе проведения экспериментов были исследованы новые пасты, разработанные на основе полиметилсилоксана с наполнителем из нитрида алюминия, предназначенные для уменьшения контактного термического сопротивления в местах установки полупроводниковых приборов.

ПМС (полиметилсилоксановые масла) отличаются от минеральных масел широким диапазоном рабочих температур – от -40°C до $+200^{\circ}\text{C}$, а также малой зависимостью вязкости и сжимаемости от температуры. Нитрид алюминия имеет температуру плавления - 2200°C , теплопроводность – 180 Вт/м·К.

В работе исследовались наноструктурированная теплопроводная паста НСПП-5А, термопаста ПМС-100 и паста BN/Si. Основные технические характеристики термопаст представлены в таблице 1:

Таблица 1

Основные технические характеристики исследуемых термопаст

Паста теплопроводная	Состав пасты	Средний размер частиц порошка, мкм
НСПП-5А	Нитрид алюминия (AlN), (81% - объемное заполнение по массе), Полиметилсилоксан-100 (ПМС-100), (19%)	0,1
ПМС-100	Нитрид алюминия (AlN), (85%), ПМС-100 (15%)	1,13

Паста теплопроводная	Состав пасты	Средний размер частиц порошка, мкм
BN/Si	Нитрид бора (BN) (60%) Кремний(Si) (20%) Полиметилсилоксан-100 (ПМС-100) (20%)	70

Дисперсионная среда всех паст – ПМС-100. Коэффициент теплопроводности ПМС-100 (при 20° С): $\lambda = 0,17 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Теплопроводные прокладки

Применение теплопроводных прокладок – одно из существующих технических решений для отвода теплоты от компонентов электронной аппаратуры. Материалы таких прокладок могут быть различными: оксиды металлов, керамика, нитриды металлов, силикон, слюда и другие. В современном оборудовании применяются эффективные термоинтерфейсы на основе металлгибридных термопрокладок (МГТП), представляющие собой металлический каркас (носитель), «пропитанный» теплопроводящей пастой перемычки [8 – 10]. При этом теплопроводность МГТП увеличивается более чем в три раза (2,4 Вт/м·К) по сравнению с использованной внутри нее термопастой (0,7 Вт/м·К) [8]. Наиболее удачным является применение прокладок между поверхностями, выполненных из теплопроводных металлов, например индия. Также применяется индиевая фольга. В паяном соединении покрытие из фольги позволяет равномерно распределять теплоту по всей поверхности, усиливая эффект отсутствия зазоров и лишних слоев. Способ получения индиевой фольги – это прокатка индия через вальцы. После этого вырезается прокладка по форме контактирующей поверхности, и поверхности сжимаются винтами с давлением около 10^6 Па . Благодаря свойствам индия (высокой пластичности, инертности), величина коэффициента контактного теплообмена уменьшается в 100 раз и достигает величины $2 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$. После сжатия давление можно снять и величина КТС не изменится. Однако недостатками этой технологии являются необходимость создания высоких давлений в зоне контакта в процессе сборки и электропроводность в месте контакта.

Установка для измерения теплопроводности термопаст

Для измерения теплопроводности термопасты изготовлена специальная ювета (рис. 1), состоящая из двух алюминиевых дисков 2, диаметром 30 мм и толщиной 5 мм.

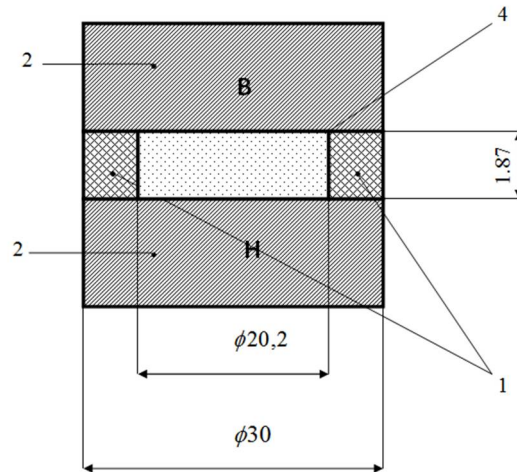


Рис. 1. Схематичное изображение кюветы

Между дисками помещается исследуемая термопаста 4. Для предотвращения вытекания пасты между дисками установлено кольцо 1 с внешним диаметром 30 мм, внутренним диаметром 21 мм и толщиной 1,87 мм из фторопласта-4. Это кольцо обеспечивает также постоянное расстояние между дисками. В центральных частях дисков установлены рабочие спай термоэлектрических термометров. Кювета помещалась в калориметр для измерения тепловых сопротивлений R_K .

Контактное тепловое сопротивление равно отношению перепада температур Δt между дисками кюветы к тепловому потоку Φ_K , проходящему через кювету:

$$R_K = \frac{\Delta t}{\Phi_K} = \frac{(\vartheta_B - \vartheta_H)}{\Phi_K} \quad (1)$$

Схема прибора представлена на рисунке 2.

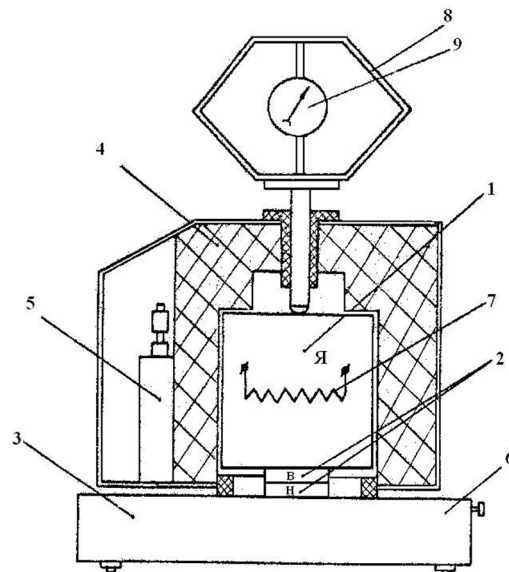


Рис. 2. Схема прибора для измерения КТС

Прибор состоит из ядра 1, окруженного теплозащитной оболочкой 4, основания 3, термостатируемого блока 6 и нагрузочного устройства 8 [11]. Ядро и теплозащитная оболочка жестко связаны с каркасом и могут перемещаться вдоль штанги 5 в зависимости от высоты исследуемого образца 2 и разворачиваться на 180° при разогреве ядра перед опытом. Нагреватель 7 смонтирован внутри ядра и питается от сети. Контроль за установкой давления осуществляется с помощью динамометра 9.

Кроме измерительного прибора экспериментальная установка включает в себя жидкостный термостат для поддержания температуры основания 3 и потенциометр КСП-4 для регистрации температур образцов 2 и ядра 1. Кювета 2 с исследуемым образцом пасты помещается между предварительно нагретым металлическим ядром 1 и холодным массивным основанием 3. При охлаждении ядра рассеиваемый им поток Φ разделяется на три части: поток Φ_k проходит через кювету в основание, поток Φ_c – через тепловую изоляцию ядра 1 и рассеивается в окружающую среду; поток Φ_{oc} проходит в основание 6 в обход изучаемого объекта 2. На основании закона сохранения энергии имеем [11]:

$$\Phi_k = \Phi - \Phi_c - \Phi_{oc} \quad (2)$$

Тепловой поток Φ определяется по известным полным теплоемкостям ядра C_j и верхнего диска C_0 и по скоростям их охлаждения $dt_j/d\tau$ и $dt_0/d\tau$:

$$\Phi = C_j \cdot \frac{dt_j}{d\tau} + C_0 \cdot \frac{dt_0}{d\tau} \quad (3)$$

Тепловые потоки Φ_c и Φ_{oc} связаны с термическими сопротивлениями от ядра к среде R_1 и от ядра к основанию R_2 зависимостями:

$$\Phi_c = (t_j - t_c)/R_1, \quad \Phi_{oc} = (t_j - t_{oc})/R_2 \quad (4)$$

Подставив в равенства (8) и (9) значения тепловых потоков, получим:

$$R_k = \Delta t \cdot \left[C_j \cdot \frac{dt_j}{d\tau} + C_0 \cdot \frac{dt_0}{d\tau} - \left(\frac{t_j - t_c}{R_1} + \frac{t_j - t_{oc}}{R_2} \right) \right]^{-1} \quad (5)$$

Параметры R_1 и R_2 являются постоянными прибора и определяются из градуировочных опытов, в которых последовательно проводятся измерения двух пар образцов с известными R_{k1} и R_{k2} . Для используемого прибора имеем:

$$\frac{t_j - t_c}{R_1} - \frac{t_j - t_{oc}}{R_2} = \frac{t_j - t_c}{7,5} = \frac{\vartheta_j}{7,5} \quad (6)$$

Величина C_j является постоянной прибора и составляет 700 Дж/К. Величиной $C_0 \cdot \frac{dt_0}{d\tau}$ можно пренебречь по сравнению с $C_j \cdot \frac{dt_j}{d\tau}$, так как $C_0 \ll C_j$.

Тогда выражение (10) принимает вид:

$$R_k = \Delta t \cdot \left[C_j \cdot \frac{dt_j}{d\tau} - \frac{\vartheta_j}{7,5} \right]^{-1} \text{ или } R_k = \frac{\vartheta_e - \vartheta_n}{C_j \cdot \frac{dt_j}{d\tau} - \frac{\vartheta_j}{7,5}}, \quad (7)$$

где $d\vartheta_n$, $d\vartheta_e$ – перегревы верхней и нижней частей образца над средой, K .

Тепловое сопротивление R_k складывается из двух термических сопротивлений слоя пасты R_n и фторопластового кольца R_ϕ .

$$R_k = \left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_\phi} \right)^{-1} \quad (8)$$

Величина R_ϕ рассчитывается по формуле:

$$R_\phi = \frac{\delta}{\lambda_\phi \cdot A_\phi}, \quad (9)$$

где $\lambda_\phi = 0,18$ Вт/(м·К) - теплопроводность фторопласта-4; δ , A_ϕ - толщина и площадь поперечного сечения кольца.

Тепловое сопротивление пасты R_n и ее теплопроводность λ_n связаны соотношением:

$$R_n = \frac{\delta}{\lambda_n \cdot A_n}, \quad (10)$$

где δ - толщина слоя пасты, A_n - площадь поперечного сечения образца пасты. Решая уравнения (13), (14), (15) относительно λ_n получаем выражение:

$$\lambda_n = \frac{\delta}{A_n} \left(\frac{1}{R_k} - \frac{\lambda_\phi \cdot A_\phi}{\delta} \right), \quad (11)$$

Наличие большого количества пузырей воздуха в наблюдаемых образцах паст влияет на значение эффективного коэффициента теплопроводности соприкасающихся поверхностей. Для того чтобы избавиться от пузырей воздуха применяют магнитную мешалку, предназначенную для перемешивания жидкостей с помощью вращающегося в магнитном поле якоря. В данной работе, чтобы удалить воздух из теплопроводных паст, кювету с веществом ставили в вакуумную камеру, включали на несколько минут форвакуумный насос.

Схема и фотография установки для дегазации образцов представлены на рисунке 3.

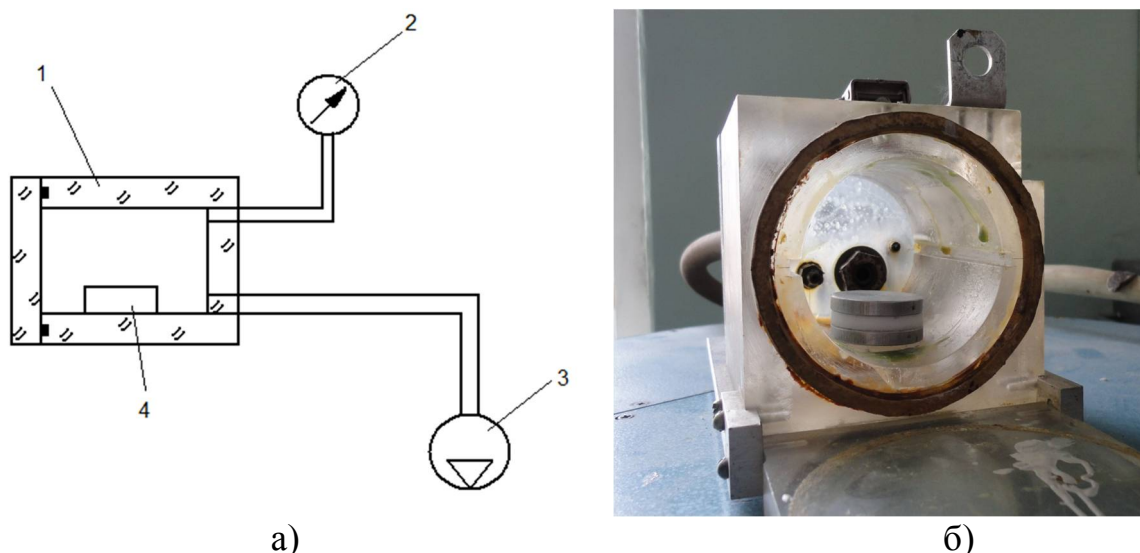


Рис. 3. Схема(а) и фотография (б) установки для дегазации образцов:
1 – вакуумная камера; 2 – манометр; 3 – форвакуумный насос; 4 – образец

Были проведены измерения теплопроводности термопаст для двух случаев: до и после дегазации. Результаты исследований теплопроводностей образцов паст приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследования теплопроводности термопаст

Наименование термопасты	Теплопроводность до дегазации, Вт/м·К	Теплопроводность после дегазации, Вт/м·К
НСТП-5А	1,27	2,4
ПМС-100	1,86	2,05
BN/Si	1,8	2,2

Отметим, что коэффициенты теплопроводности термопаст, полученные до и после дегазации, отличаются. Теплопроводность термопаст до дегазации ниже теплопроводности термопаст после дегазации. Это связано с наличием пузырей воздуха в исследуемых пастах. В частности удалось получить увеличение теплопроводности пасты BN/Si на основе кремний – органического масла с добавлением нитрида бора с 1,8 до 2,2 Вт/м·К.

Исследование контактных термических сопротивлений

При прохождении теплового потока через соприкасающиеся поверхности двух тел температуры на границе их раздела в любой момент времени будут равны только в том случае, когда соприкосновение происходит во всех точках поверхности, то есть если контакт является идеальным. Контакт между поверхностями практически всегда имеет дискретный характер, соприкосновение происходит в отдельных точках (пятнах), или группах точек номинальной поверхности. Это объясняется наличием на соприкасающихся поверхностях неровностей в виде шероховатости и волнистости [11].

В общем случае можно считать, что перенос теплоты через зону контакта при наличии теплопроводной среды осуществляется одновременно тремя путями: теплопроводностью непосредственно через пятна фактического контакта, теплопроводностью через среду, заполняющую впадины неровностей, и излучением между поверхностями [12 – 14]. Отводом теплоты вдоль зазоров и конвекцией можно пренебречь вследствие того, что высота неровностей, как правило, мала по сравнению с общей площадью соединения. Теоретические оценки и данные экспериментов показали, что до температур в контактной зоне порядка 700-750К роль теплообмена излучением незначительна. С учетом приведенных выше допущений контактное термическое сопротивление R_k , обусловленное наличием температурного перепада между контактирующими поверхностями, может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{1}{R_k} = \frac{1}{R_m} + \frac{1}{R_c},$$

$$\sigma_k = \sigma_m + \sigma_c, \quad (12)$$

где $R_m, R_c, \sigma_m, \sigma_c$ - термические сопротивления и тепловые проводимости через места фактического контакта и межконтактную среду [11].

Результаты измерений

Общий вид прибора представлен на рисунке 4. На рис. 4а изображен прибор в процессе предварительного разогрева ядра: ядро сдвинуто в сторону относительно образца. По окончании разогрева ядро размещается над образцом и прижимается к нему винтовым нагрузочным устройством, снабженным динамометром, как это показано на рисунке 4б.

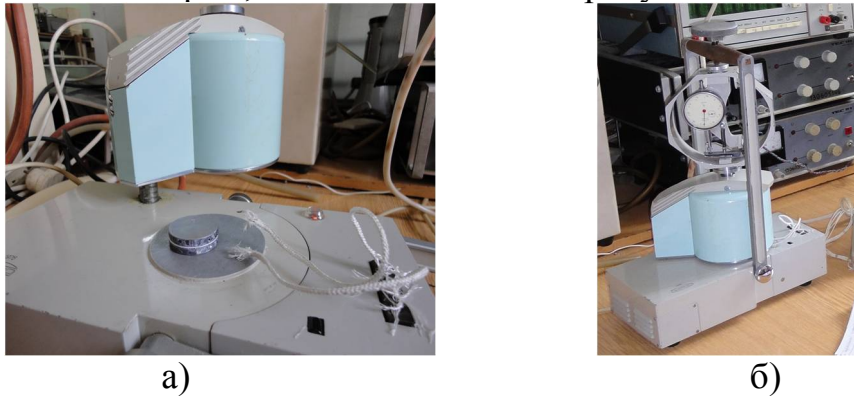


Рис. 4. Общий вид прибора: а) предварительный разогрев ядра; б) прибор в сборе

Были проведены испытания термопаст, распределенных между соприкасающимися поверхностями в трех образцах (рис. 5), выполненных из разных материалов с различной степенью шероховатости. Свойства используемых в опыте образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Свойства исследуемых образцов

Материал	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)	Модуль упругости E , МПа	Сумма средних высот микронеровностей $(h_{cp1}+h_{cp2}) \cdot 10^{-6}$, м
Сталь 20	52	$2,13 \cdot 10^5$	40
Д16	120	$0,72 \cdot 10^5$	30
Д16	120	$0,72 \cdot 10^5$	10

Исследования проводились при нескольких значениях нагрузки на образец. Опытным путем было найдено контактное тепловое сопротивление, определены коэффициенты контактного теплообмена. Коэффициенты

контактного теплообмена определялись по следующей формуле: $\alpha = \frac{1}{R_k \cdot S}$, где R_k – контактное сопротивление образца, К/Вт, S – площадь поперечного сечения образца, м².



Рис. 5. Исследуемые образцы

Полученные данные сведены в таблицу 4 для сравнительного анализа термопаст.

Таблица 4

Коэффициент контактного теплообмена, полученный для исследуемых образцов (результаты эксперимента)

Вариант образца	R_z , мкм	Р, МПа	Коэффициент контактного теплообмена α , кВт/(м ² ·К)				
			Сухой контакт	Паста НСТП-5А	Паста ПМС-100	Паста BN/Si	Паста КПТ-8
Сталь 20	40	1,41	0,85±0,01	5,36±0,03	7,34±0,16	5,32±0,05	3,50±0,02
		2,82	0,92±0,02	5,98±0,16	9,41±0,06	5,88±0,10	3,84±0,08
		4,23	0,99±0,04	8,51±0,25	11,33±0,09	6,57±0,13	5,71±0,11
Д16	30	1,52	9,64±0,15	16,42±0,39	25,53±0,79	17,68±0,10	6,26±0,24
		3,03	10,86±0,50	17,91±0,27	30,88±1,10	19,55±0,37	7,07±0,17
		4,55	15,39±0,50	25,56±1,27	38,94±0,62	24,22±0,85	8,77±0,11
Д16	10	1,41	4,03±0,04	12,43±0,24	49,15±2,00	9,71±0,23	9,89±0,15
		2,82	4,75±0,02	22,29±0,63	49,86±3,58	13,96±0,20	17,55±0,30
		4,23	9,79±0,28	34,82±1,20	50,39±1,47	18,65±0,33	20,58±0,32

Сравнивая данные, представленные в таблице, видим, что интенсивность теплообмена практически не меняется с увеличением нагрузки. Из результатов видно, что с увеличением нагрузки на исследуемый образец, коэффициент контактного теплообмена растет. Наибольшее значение α , как видно из

таблицы, имеет паста ПМС-100. Паста КПТ-8, широко применяемая в настоящее время в промышленности и в лабораторных условиях, имеет наименьшее значение коэффициента контактного теплообмена. Сравнивая результаты, полученные при измерении сухого контакта, с данными в случае применения исследуемых образцов термопаст, видим, что коэффициент теплообмена увеличивается в несколько раз, то есть термическое контактное сопротивление уменьшается.

На основе измеренных значений были построены графики зависимости контактного теплового сопротивления от нагрузки, приложенной к образцу.

На рисунках 6-8 показаны графики зависимости контактных тепловых сопротивлений от приложенной нагрузки для 3-х исследуемых образцов с использованием различных термопаст и в случае сухого контакта.

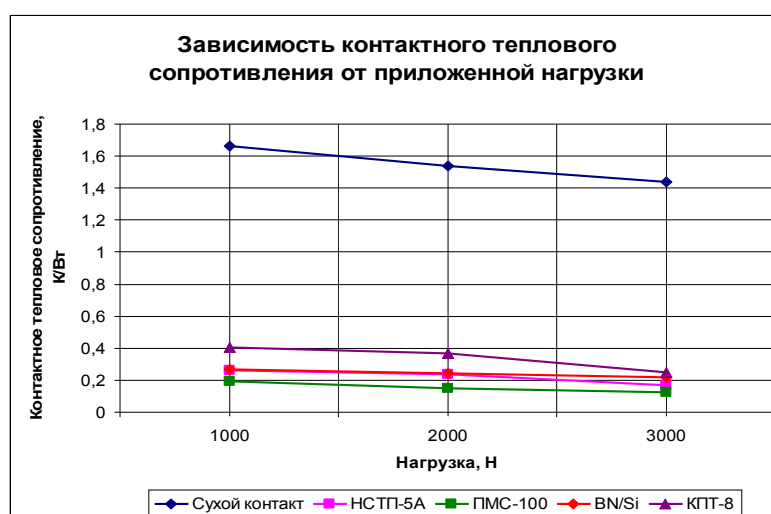


Рис. 6. График зависимости контактного теплового сопротивления от прилагаемой нагрузки для образца Сталь 20

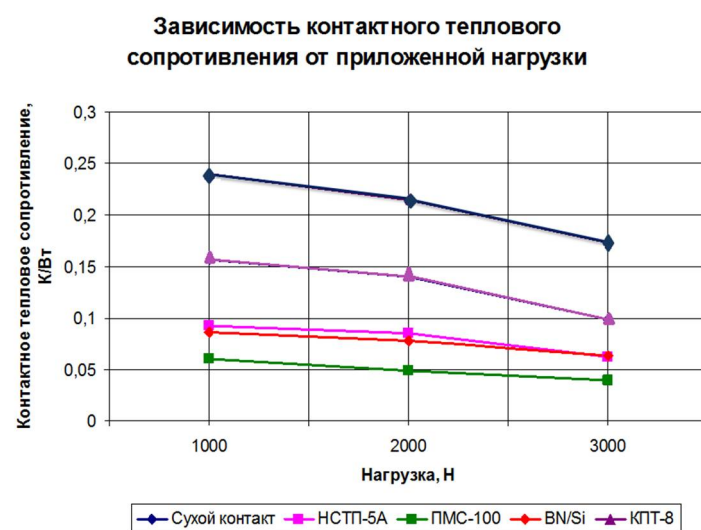


Рис. 7. График зависимости контактного теплового сопротивления от прилагаемой нагрузки для образца Д16 с шероховатостью $R_z=30$ мкм

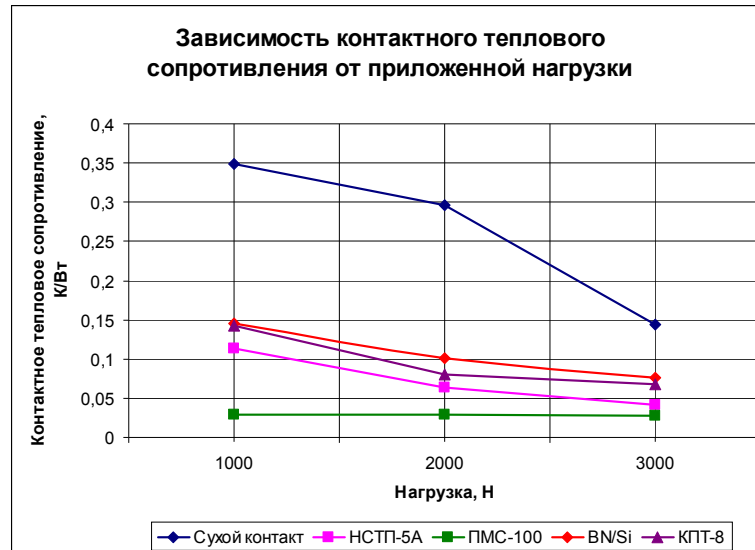


Рис. 8. График зависимости контактного теплового сопротивления от прилагаемой нагрузки для образца Д16 с шероховатостью $R_z=10$ мкм

Список литературы:

1. Меснянкин С.Ю., Викулов А.Г., Викулов Д.Г. Современный взгляд на проблемы теплового контактирования твердых тел // Успехи физических наук. – М., 2009. – Том 179. – № 9. – с. 945–970.
2. Колпаков А. Возвращаемся к термопасте // Силовая электроника. – Санкт-Петербург, 2015. – Том 3. – №54. – с. 90 – 95.
3. Елагин А.А., Шишкин Р.А., Баранов М.В., Бекетов А.Р., Стоянов О.В. Обзор теплопроводных материалов и термопаст на их основе // Вестник Казанского Технологического Университета. – Казань, 2013. – Том 16. – №4. – с. 132–136.
4. Шишкин Р.А., Ерхова Н.А., Елагин А.А., Бекетов А.Р. Теплопроводные пасты высокотемпературного назначения // Технические науки - от теории к практике. – Новосибирск, 2014. – №31. – с. 69–74.
5. Потапов С. Композитные теплопроводящие материалы для изделий электроники // Электроника: Наука, Технология, Бизнес.– М., 2015. – №9 (149) – с. 102–107.
6. Еремеев С.А., Попов С.В., Новиков О.И. Новикова Г.А. Термопроводящая паста на основе многослойного графена // Современная наука: актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей II Международной научно- практической конференции. – МЦНС «Наука и Просвещение», 2018. – с. 165–168.
7. Кошкин С.С., Яцун А.С. Наноструктурированные композитные теплопроводящие материалы // Сборник научных трудов 4-ой Международной научно-практической конференции: в 3-х томах: Инновации, качество и сервис в технике и технологиях. – Курск, 2014. – с. 319–323.

8. Сакуненко Ю.И., Кондратенко В.С., Металлогибридные термопрокладки – новый вид термоинтерфейсов для LED-кластеров // Полупроводниковая светотехника. – Санкт-Петербург, 2015. – Том 6. – №38. – с. 72–77.

9. Кондратенко В.С., Сакуненко Ю.И., Высоканов А.А. Металлогибридные термоинтерфейсы // Оптические технологии, материалы и системы: сборник научных трудов Всероссийской научно-технической конференции. Московский технологический университет, Физико-технологический институт. – Москва, 2016. – с. 116–118.

10. Кондратенко В.С., Кадомкин В.В., Высоканов А.А., Сакуненко Ю.И., Слепцов М.А., Лысенко О.Г. Моделирование тепловых процессов в тепловыделяющих элементах с применением металлогибридных термоинтерфейсов // Оборонный комплекс - научно-техническому прогрессу России. – Москва, 2018. – №3 (139) – с. 10–15.

11. Дульнев Г.Н., Шарков А.В. Системы охлаждения приборов: Учебное пособие. – Л: ЛИТМО, 1984. – 82 с.

12. Семененко А.Н., Кофанов Ю.Н. Метод расчета контактного теплового сопротивления узлов радиоэлектронной аппаратуры // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии. – Москва, 2016. – №1 – с. 330–331.

13. Тишкова А.Б., Батаронов И.Л. Методика моделирования зависимости контактного термосопротивления от площади физического контакта // Математическое и компьютерное моделирование, информационные технологии управления (МКМИТУ - 2016): Сборник трудов Школы для студентов, аспирантов и молодых ученых. – Воронеж, 2016. – с. 214–216.

14. Киселёв И.Г., Крылов Д.В. Математическое моделирование контактного теплообмена при упругой деформации микровыступов шероховатых поверхностей // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. – Хабаровск, 2012. – Том 2 – с. 92–96.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ВОСТОЧНОГО КРЫЛА ЯКУТСКОГО ПОДНЯТИЯ АЛДАНСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Кириллин А.Р.¹, Жижин В.И., Железняк М.Н.

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН

677010, г. Якутск, улица Мерзлотная, д. 36

Институт физико-технических проблем Севера
им. В.П. Ларионова СО РАН

677890, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1

¹mouks@ya.ru

THERMOPHYSICAL STUDIES OF THE MOUNTAIN BREEDS OF THE EAST WING OF THE YAKUT RISE OF THE ALDAN ANTECLISE

Kirillin A.R.¹, Zhizhin V.I., Zheleznyak M.N.

Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch of Russian Academy of
Sciences

36, Merzlotnaya St., 677010, Yakutsk

The Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS

1, Oktyabr'skaya str., 677890, Yakutsk

По материалам бурения и геотермическим исследованиям глубоких скважин, выполненным при поисковых геологоразведочных работах на воду в Чурапчинском улусе РС (Я) впервые для региона приводятся данные о температуре и теплофизических свойствах горных пород в скважине с выстоявшимся тепловым режимом до глубины 650 м. Проведен анализ глубины залегания нижней границы многолетнемерзлых толщ (ММТ) в регионе и показана амплитуда изменения температуры пород по разрезу в зависимости от теплофизических свойств.

Ключевые слова: теплофизические свойства, теплопроводность, температуропроводность, мощность многолетнемерзлой толщи, геотермический градиент.

Введение

Центральная Якутия в междуречье Амга-Алдан-Лена характеризуется как площадь, покрытая четвертичными отложениями, образующими в этой части чехла Сибирской платформы плосковолнистую структурно-денудационную равнину. Под кайнозойскими отложениями четвертичной системы, представленными здесь толщами, выделенными: верхнее звено в туостахскую свиту, среднее-верхнее звено, ширтинский горизонт среднего звена –

казанцевский горизонт верхнего звена в мавринскую свиту, муруктинский-каргинский горизонты верхнего звена в абалахскую свиту, сартанский горизонт верхнего звена в енёрскую свиту, голоцен современное звено. Ниже четвертичных толщ в строении чехла исследуемой территории участвуют силикатные рыхлые и слабосцементированные отложения нижней юры, укугутская свита и среднего отдела юры, сугджинская свита, а подстилают их скальные карбонатные толщи среднего кембрия, усть-майской свиты, сложенной здесь толщами известняков с небольшими по мощности прослоями доломитов и мергелей. По тектоническому районированию характеризуемый участок расположен на смыкающем крыле Алданской антеклизы осложнённой восточным флангом блокового Якутского поднятия и Усть-Алданской впадины [1].

Рельеф территории Лено-Алданского междуречья равнинный с серией террас, термокарстовыми морфоскульптурами, представленными в виде полигональных образований, бугров пучения, гидролакколитов и многочисленных термокарстовых озёр, котлованов и аласов. Абсолютные высоты составляют от 160 м в долине р.Татты до 220 м на водораздельных участках.

Климат резко континентальный, со среднегодовой температурой воздуха - 8,5 °С и годовым количеством осадков 200-250мм. в год, при этом в тёплый период (апрель-октябрь) выпадает 80-85% годового количества осадков [2, 3].

Всю территорию по геокриологическому районированию относят к зоне сплошного распространения многолетнемерзлых толщ (ММТ) с температурой пород от -2,0 до -4,5 °С и мощностью до 550 метров [4].

Геокриологические условия Лено-Алданского междуречья рассматривались в ряде работ мерзлотоведов [5, 6, 7] однако, данные о мощности многолетнемерзлой толщи этого региона, весьма ограничены. Основанием к оценке глубины залегания ММТ при составлении «Геокриологической карты СССР» масштаба 1:2500000 являлись отдельные геофизические исследования [2] и вскрытие водоносных горизонтов в процессе бурения геологических, гидрогеологических разведочных и эксплуатационных скважин, [8, 9].

Целенаправленных геотермических исследований территории, в силу технических трудностей подготовки и оборудования скважин к геотермическим наблюдениям, здесь ранее не проводилось.

Результаты исследований

В 2012 году Якутской поисково-съёмочной экспедицией АО «Якутскгеология» было выполнено бурение гидрогеологической скважины для обеспечения питьевого водоснабжения пос. Чурапча (рис. 1). Ранее, при бурении гидрогеологических скважин в этом посёлке неоднократно были

По полученным данным отрицательные температуры пород отмечены до глубины 561 м, а их минимальные значения (-1,3 °С) - в интервале глубин 300-325 м. В интервале глубин 561-569 м, происходит резкое изменение температуры на положительные значения (рис. 2).

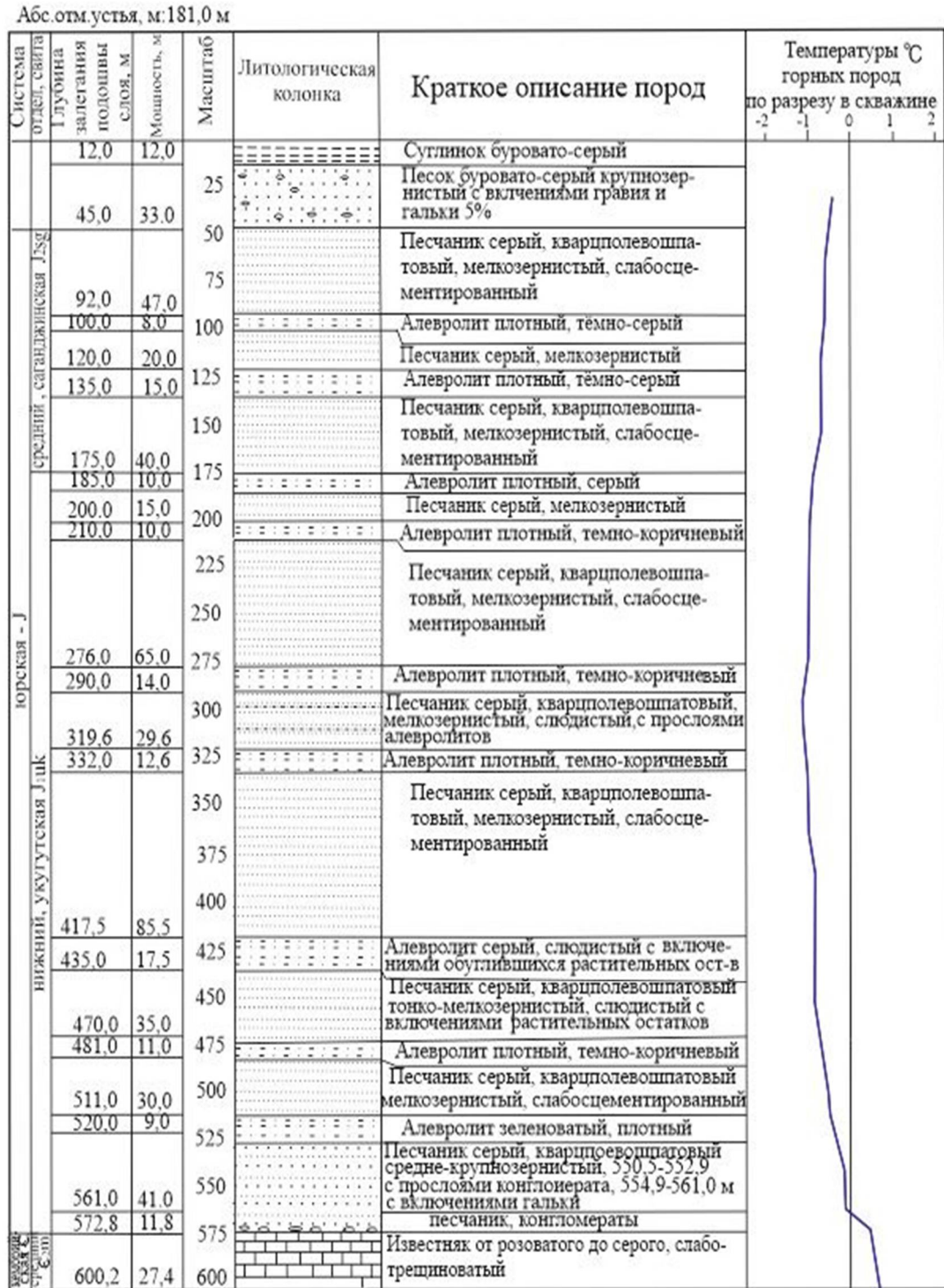


Рис. 2. Литологическая колонка и температура пород по стволу скважины 1 (пос.Чурапча)

Геолого-технический разрез

Бурение начато: 5.07.2013 г.
окончено: 24.12.2013 г.

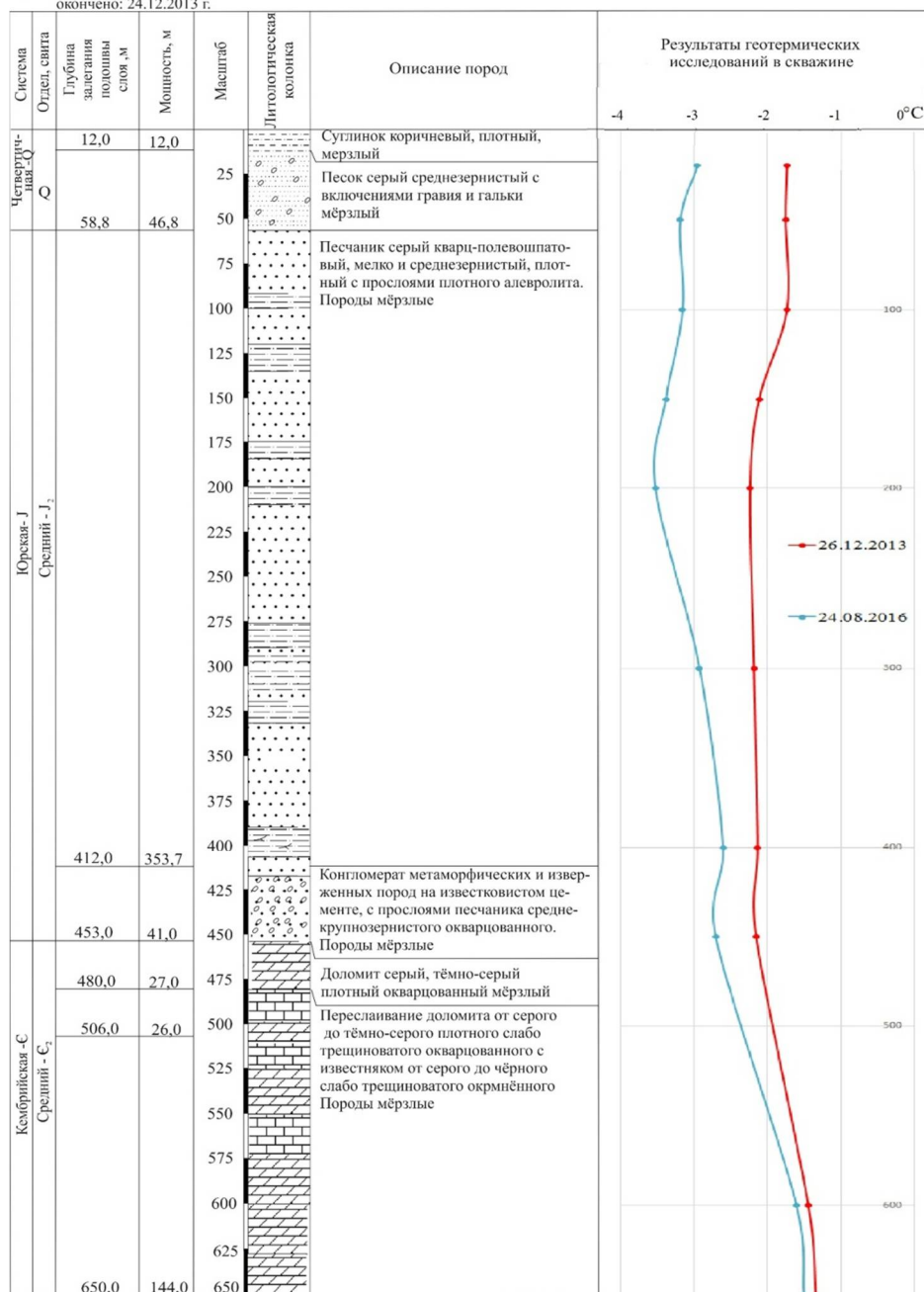


Рис. 3. Литологическая колонка и температуры пород по разрезу в скважине пос. Дябыла

Учитывая, что на момент проведения геотермических исследований, несмотря на особый режим бурения, температура пород по стволу скважины имеет не восстановившийся тепловой режим, скважину оборудовали стационарной геотермической установкой до глубины 650 м. По разрезу из керна типичных слоёв толщ кембрийской системы были отобраны образцы и определены теплофизические свойства литологических разновидностей горных пород (табл. 1).

Таблица 1

Теплофизические значения пород по разрезу скв. 2, в пос. Дябыла

№	Интервал, м	геологическое описание	Теплопроводность	Температуропроводность	Теплоемкость
1	466	известняк серый с вкрапленностью глинки	1,88	1,2	1567
2	486	известняк светло-серый	2,05	0,93	2204
3	500	известняк доломитизированный, светло-серый, массивный	2,14	1,4	1529
4	506	известняк светло-серый, сливной (микрозернистый)	2,28	1,2	1900
5	522	известняк с мергелем, миндалекаменная текстура, светло-серые обломки и линзы карбоната в мергелях	2,25	1,01	2228
6	534	известняк ожелезнённый с линзами светло-серого карбоната	1,87	1,14	1640
7	559	известняк мергелистый, темно-серый, микрозернистый	2,81	1,18	2381
8	570	мергель, темно-серый	1,43	0,66	2167
9	597	известняк бурый с пятнами серого, дробленного известняка	2,07	1,19	1739
10	598	известняк ожелезненный, серовато бурый, микрозернистый	2,21	1,09	2028
11	605	известняк ожелезнённый, бурый	2,16	1,15	1878
12	615	известняк с примазками по волнам глинки, волнисто- полосчатый, светло-серый	2,11	1,6	1319
13	630	известняк ожелезненный, бурый, пятнистый	2,27	1,33	1707
14	633	известняк ожелезнённый, волнисто-полосчатый	2,23	1,23	1813
15	640	известняк, волнисто- полосчатый, буровато-серый, микрозернистый	2,31	1,21	1909
16	644	известняк с волнистыми ожелезненными участками, микрозернистый	2,02	1,3	1554
17	650	известняк, переслаивание бурого и светло-серого, микрористаллический	2,34	1,09	2147

Повторные измерения температуры в скважине проводились регулярно с 2013 по 2016 годы. Так, ещё через 1 год и 6 месяцев температурный режим в стволе скважины претерпевал значительные изменения, а в последние годы разница температуры на одинаковых интервалах глубины значительно сократилась, что характеризует близкий к восстановлению тепловой режим пород в стволе скважины (см. рис. 3, кривая 24.08.2016).

Полученная по скв. 2 температурная кривая показывает явно нестационарный режим, связанный с потеплением климата и влиянием подозёрного талика, расположенного вероятно вблизи озера. Минимальные температуры пород ($-3,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) отмечаются на глубине 190-200 м, именно до этой глубины геотермический градиент имеет отрицательное величину ($-0,6\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$). Глубже по стволу этой скважины расположена область с положительным температурным градиентом от 0,45 до 0,90 $^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$, который изменяется в зависимости от теплопроводности горных пород, с некоторыми отклонениями изменения градиента температуры в зонах повышенного количества трещин, сильно-нарушенных в процессе бурения, вследствие насыщения их буровым теплым раствором (412-425 м и 590-605 м). Используя метод двух и трех термограмм [11] по данным 5 циклов геотермических измерений, нами интерполируются температуры пород и мощность многолетнемерзлой толщи в скважине № 2 (п. Дябыла), которая оценивается 750 -780м. Таким образом, для этого участка установлена аномально высокая мощность ММТ.

Заключение

По литологии разрезов, построенных при изучении керна скважин, установлено, что в районе п.Дябыла, скальные карбонатные толщи кембрийской системы залегают на глубине от 450м, а в пос. Чурапча на глубинах с 575м (см. рис. 1-2). Таким образом, в этом направлении прослеживается пологий уклон залегания кембрийских толщ от Якутского поднятия Алданской антеклизы в сторону Нижнеалданской впадины.

При комплексном анализе литологических разрезов по скважинам и определению теплофизических свойств слагающих их пород установлено, что в подобном разрезе теплофизические свойства пород в месте сочленения кембрийских карбонатных скальных и юрских силикатных рыхлых отложений отличаются незначительно. Следовательно, изменение градиента температуры пород может быть обусловлено только наличием трещин и водоносных или льдом насыщенных горизонтов [11].

Благодарности.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта СО РАН IX.135.2.3. «Геотемпературное поле и трансформация криолитозоны Северной Азии и горных областей Центральной Азии», грантов РФФИ № 18-55-53041 и

№ 18-41-140008.

Список литературы:

1. Геодинамическая карта Якутии и сопредельных территорий. Масштаб 1:1500000. Гл. ред. Л.М. Парфёнов.
2. Балобаев В.Т., Шепелев В.В. Космопланетарные климатические циклы и их роль в развитии биосферы Земли // Доклады Академии наук, 2001. – Т. 379. – № 2. – С. 247–251.
3. Котляков В.М., Лориус К. Четыре климатических цикла по данным ледяного керна из глубокой скважины на станции “Восток” в Антарктиде // Изв. РАН. Сер. геогр. – 2000. – № 1. – С. 7–19.
4. Геокриологическая карта СССР. Масштаб 1:2500000. Гл. ред. Э.Д. Ершов, М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1996 г.
5. Катасонов Е.М., Иванов М.С. Криолитология Центральной Якутии: Путеводитель. – Якутск, ИМЗ СО АН СССР, 1973. – 37 с.
6. Иванов М.С. Криогенное строение четвертичных отложений Лено-Алданской впадины. – Новосибирск: Наука, 1984.
7. Шепелев В.В., Толстихин О.Н. и др. Мерзлотно-гидрогеологические условия Восточной Сибири. Новосибирск: Наука, 1984.
8. Карта мерзлотно-гидрогеологического районирования Восточной Сибири масштаба 1:2500000. (гл. редактор П.И. Мельников). ГУГиК при Сов. Мин. СССР: 1984.
9. Гидрогеология СССР. Т. XX. Якутская АССР (гл. редактор А. В. Сидоренко). – М.: Недра, 1980.
10. Гаврильев Р.И. Каталог теплофизических свойств горных пород Северо-востока России. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, 2013. – 174 с.
11. Геологическая карта Якутии масштаба 1:500000, Центрально-Якутский блок (под ред. В.А. Камалетдинова, В.С. Гриненко и др.) Якутск: ЯГПСЭ, 2000.

ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ

Тукмакова А.С., к.т.н., доцент Новотельнова А.В., Щеглова Д.Б.

Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

NUMERICAL ASSESSMENT OF THE TEMPERATURE OF THERMOELECTRIC MATERIAL DURING SPARK PLASMA SINTERING

Tukmakova A.S., ph.d., associate professor Novotelnova A.V., Shcheglova D.B.

ITMO University

49, Kronverkskiy pr., 197101, St. Petersburg

Рассмотрена численная модель искрового плазменного спекания термоэлектрических материалов. Математическая модель включала систему тепловых и электрических уравнений. Рассматривался ряд термоэлектриков, относящихся к различным диапазонам рабочих температур и температур спекания. Проведено исследование разницы температур спекания в объеме образцов. Показано, что перепад температур формируется за счет эффекта Пельтье на границе между термоэлектриком и графитовой оснасткой. Перепад температур варьировался в пределах от 15 до 115 градусов и увеличивался с ростом температуры спекания. Показана возможность снизить перепад температур на 60–90% путем добавления изолирующих вставок.

Ключевые слова: моделирование, спекание, температура.

A numerical model of spark plasma sintering of thermoelectric materials is considered. The mathematical model included a system of thermal and electrical equations. A number of thermoelectrics related to different ranges of working temperatures and sintering temperatures was considered. A study was made of the difference in sintering temperatures in the sample volume. It is shown that the temperature difference is formed due to the Peltier effect at the boundary between the thermoelectric and graphite equipment. The temperature difference ranged from 15 to 115 degrees and increased with increasing sintering temperature. It has been shown that it is possible to reduce temperature differences by 60–90% by adding insulating inserts.

Keywords: modeling, sintering, temperature.

Введение

Искровое плазменное спекание (ИПС) широко применяется для обработки различных материалов: металлов, керамик, в том числе, термоэлектриков [1, с. 830 – 849]. При ИПС через порошок термоэлектрика

пропускается электрический ток, вызывающий Джоулев нагрев частиц. Одновременно, прикладывается осевое давление порядка 50 МПа, вызывающее деформацию разогретых частиц и приводящее к формированию объемного компакта. Такой компакт обладает плотностью, близкой к теоретической, но имеет отличные от исходного материала термоэлектрические свойства. В результате, удается повысить величину термоэлектрической добротности материала, определяющей эффективность и мощность термоэлектрического устройства.

Одной из технологических проблем ИПС является невозможность точного определения температуры обрабатываемого образца. При эксперименте температура измеряется в матрице пресс-формы при помощи термопары либо на поверхности матрицы при помощи пирометра. Ряд численных и экспериментальных исследований показал несоответствие результатов таких измерений реальным значениям температуры обрабатываемого материала [2, с. 10341]. Предложены численные подходы, позволяющие уточнять данные, полученные с термопары [3, с. 1327].

ИПС термоэлектриков сопровождается выделением либо поглощением теплоты Джоуля, возникающими при прохождении электрического тока через контакты термоэлектрика и графита, характеризующиеся достаточно высоким коэффициентом Зеебека (от десятка до нескольких сотен мкВ/К). Однако, на данный момент в литературе не представлены подробные исследования влияния эффекта Пельтье на поле температур при ИПС термоэлектриков.

В данной работе представлено численное исследование влияния эффекта Пельтье на однородность поля температуры спекания. Рассмотрен ряд термоэлектрических материалов различных классов: халькогениды, сплавы Гейслера, силициды и скуттерудиты, характеризующиеся различными температурами спекания и термоэлектрическими свойствами.

1. Описание модели

1.1 Установка искрового плазменного спекания

Общий вид установки представлен на рисунке 1. Позиции 1 и 14 соответствуют стальным электродам; 2 и 13 – медным вставкам; 3–5 и 10–12 – графитовым вставкам; 6 — графитовым пуансонам; 7 — обрабатываемому образцу; 8—отверстием для термопары; 9—графитовой матрице.

В ходе ИПС ток протекает через все элементы установки от верхнего к нижнему стальному электроду. Давление подается на нижний электрод, верхний электрод остается неподвижен. В результате порошковый образец (позиция 7, рис. 1), находящийся в оснастке (позиции 6, 8 и 9, рис. 1), нагревается за счет выделения теплоты Джоуля и уменьшается в размерах за счет усадки.

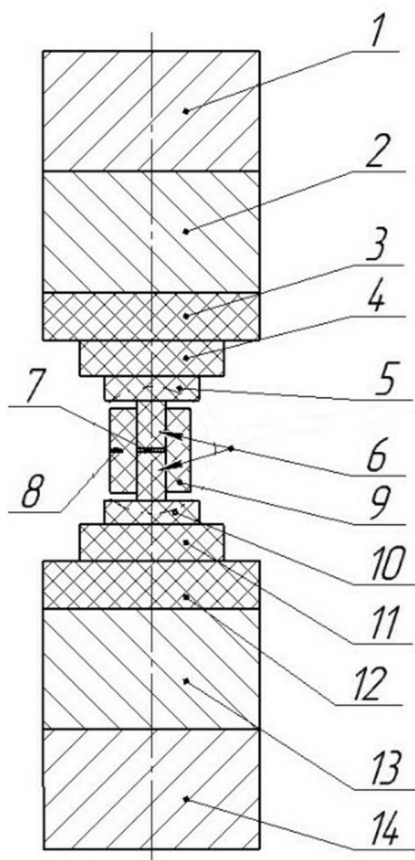


Рис. 1. Общий вид установки ИПС

1.2 Математическое описание модели

Основная задача работы – это анализ влияния теплоты Пельтье на теплообмен при ИПС. Теплота Пельтье $Q_{\text{П}}$ зависит от силы тока I , протекающего через контакт двух разнородных материалов, от времени протекания тока t , температуры T и коэффициента Зеебека S . Эта зависимость выражается следующей формулой:

$$Q_{\text{П}} = (S_1 - S_2) T I t. \quad (1)$$

Таким образом, количество $Q_{\text{П}}$ зависит от термоэлектрических свойств материалов, находящихся в контакте, которые изменяются при изменении температуры спекания. $Q_{\text{П}}$ также зависит от распределения тока и температуры в объеме установки и образца.

Оценка влияния всех этих факторов на процесс ИПС при помощи аналитического подхода затруднительна. Имеет смысл создание численной модели ИПС.

Мы не рассматриваем механические процессы, протекающие при ИПС. Однако, при моделировании принималось во внимание изменение размеров и плотности образца, так как эти параметры оказывают непосредственное влияние на процесс теплообмена.

Рассмотрим математическую модель процесса.

Математическая модель ИПС включает тепловые и электрические уравнения.

Уравнение теплопроводности имело вид:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{q} = Q_e, \quad (2)$$

где ρ - плотность материала, C_p - теплоемкость при постоянном давлении, Q_e – источник Джоулева тепла; \mathbf{q} – плотность теплового потока:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + ST\mathbf{j}, \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала, ∇T – градиент температуры, S - коэффициент Зеебека, \mathbf{j} – плотность тока:

$$\mathbf{j} = -\sigma(\nabla V + S\nabla T), \quad (4)$$

где V – электрический потенциал, σ - коэффициент электропроводности.

Закон сохранения заряда имел вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (5)$$

Боковые электроды установки охлаждаются водой при комнатной температуре. Было принято, что температура электродов постоянна и равна 293 К. Со всей боковой поверхности осуществлялся радиационный теплообмен с окружающей средой, подчиняющийся уравнению Стефана-Больцмана. К верхнему электроду подавалось значение плотности тока, соответствующее экспериментальному. Нижний электрод был заземлен. Все боковые поверхности были электрически изолированы.

1.3 Материалы

В качестве моделируемых образцов были выбраны следующие материалы с различными температурами спекания T_s :

- низкотемпературные материалы: халькогениды $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, $T_s = 673$ К [4, с. 416] и Zn_4Sb_3 , $T_s = 673$ К [5, с. 35],

- среднетемпературные: халькогениды $\text{PbSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $T_s = 673$ К [5, с. 35], сплавы Гейслера FeNbSb , $T_s = 1123$ К [6, с. 216] и силицидные термоэлектрики $\text{MnSi}_{1.74}$, $T_s = 1273$ К [7, с. 1926] и $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$, $T_s = 850$ К [8, с. 286],

- высокотемпературные: скуттерудиты $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$, $T_s = 900$ К [9, с. 3541] и сплавы $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, $T_s = 1423$ К [10, с. 63].

При моделировании величина плотности тока выставлялась таким образом, чтобы температура в месте расположения отверстия для термопары равнялась экспериментально измеренной температуре, указанной в исходных статьях.

2. Результаты

Рассмотрим максимальную разницу температур спекания ΔT_s в образцах в момент выдержки при максимальном значении тока. На гистограмме (рис. 2) показаны значения T_s , соотнесенные с температурами спекания.

Общая тенденция указывает на рост ΔT_s с увеличением температуры спекания. Однако, в отдельных случаях материалы с более высокой температурой спекания имеют меньшую неоднородность температуры по сравнению с более высокотемпературными образцами. Например, в образце скуттерудита и твердого раствора силицида и станнида магния (позиции 6 и 7 на рисунке 2), спекаемых при 1100-1300 К, ΔT_s меньше, чем у образцов сплавов Гейслера и силицида магния (позиции 4 и 5 на рисунке 2), спекаемых при 800-900 К.

В [11, с. 2944] была показана возможность снижения перепада температур и, как следствие, неравномерности термоэлектрических свойств в образце на основе скуттерудитов $(\text{Co,Fe})_4\text{Sb}_{12}$ *n*-типа. Авторы предложили использовать электроизоляционные вставки между пуансонами и образцом. Это привело к снижению неоднородности свойств материала.

Мы проанализировали влияние электроизоляционных вставок на поле температур на различных типах материалов, рассмотренных в данной работе. Результаты представлены на рисунке 2.

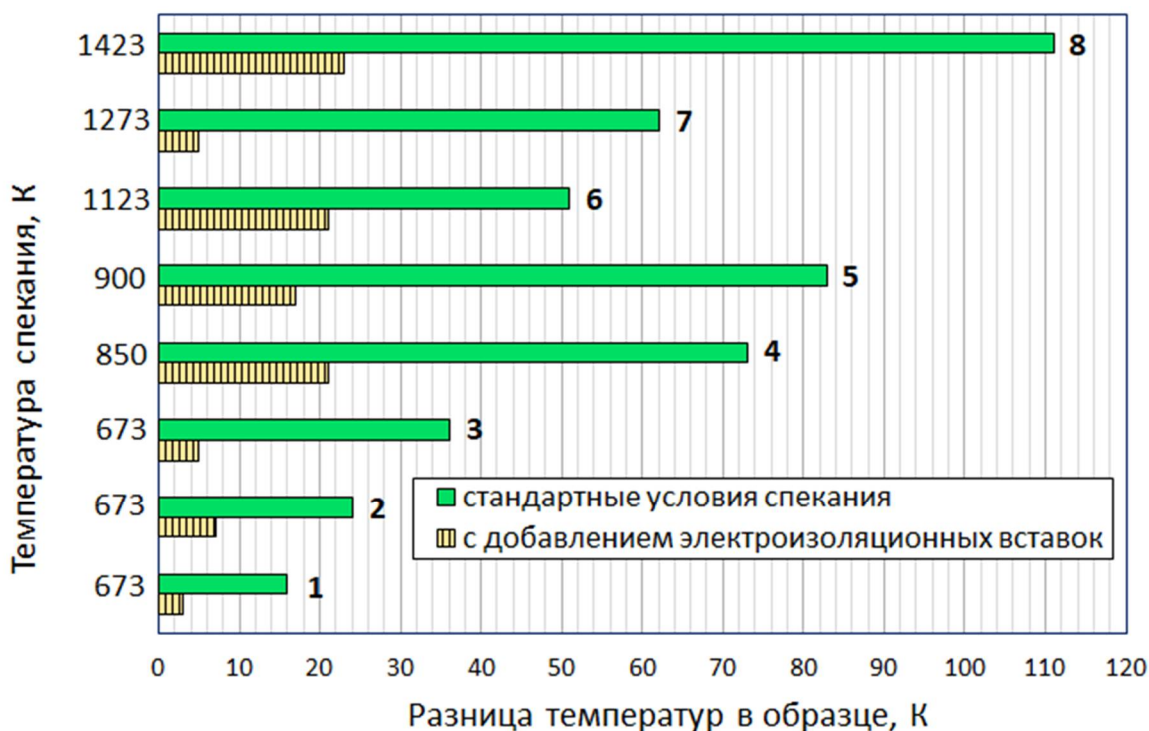


Рис. 2. Разница температуры в образцах во время спекания.
 Состав образцов: 1 – $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, 2 – Zn_4Sb_3 , 3 – $\text{PbSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, 4 – FeNbSb , 5 – $\text{MnSi}_{1.74}$,
 6 – $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$, 7 – $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$, 8 – $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$

ΔT_s снизилась для образцов всех рассмотренных составов на величину от 60 до 90%. Минимальное снижение величины ΔT_s на 59% наблюдалось в образцах FeNbSb . Максимальное – в образцах высших силицидов марганца $\text{MnSi}_{1.74}$, его величина составила 92%.

Выводы

Показано, что процесс искрового плазменного спекания термоэлектриков сопровождается формированием градиентного поля температур в образце. Наличие перепада наблюдается в образцах всех диапазонов рабочих температур.

Наличие неоднородности поля температур в основном обусловлено наличием выделения/поглощения теплоты Пельтье на границах между термоэлектриком и графитовой оснасткой. Перепад температур составил 15-115 градусов. С увеличением температуры спекания наблюдается рост перепада температур в образце.

Перепад температур в образце возможно снизить. Численное моделирование показало, что внесение изоляционных вставок между образцом и пуансонами приводит к снижению перепада температур в среднем на 60 – 90%.

Результаты работы представляют интерес для оптимизации технологии ИПС, снижения неоднородности свойств материала, масштабирования технологии ИПС.

Список литературы:

1. O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Rathel, and M. Herrmann, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, *Advanced Energy Materials* №16(7), 2014, p. 830–849.

2. G. Maizza, G.D. Mastrorillo, S. Grasso, H. Ning, and M.J. Reece, Peltier effect during spark plasma sintering (SPS) of thermoelectric materials, *Journal of Materials Science* № 52, 2017, p. 10341–10352.

3. A.Pavia, L.Durand, F.Ajustron, V.Bley, G.Chevallier, A.Peigney, C.Estournès, Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device, *Journal of Materials Processing Technology* № 213(8), 2013, p. 1327–1336.

4. B. Madavali, H.-S. Kim, C.-H. Lee, D.-S. Kim, and S.-J. Hong, High Thermoelectric Figure of Merit in p-Type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ Alloys Made from Element-Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, *Journal of Electronic Materials* №48(1), 2018, p. 416–424.

5. S. Li, J. Pei, D. Liu, L. Bao, J.-F. Li, H. Wu, and L. Li, Fabrication and characterization of thermoelectric power generators with segmented legs synthesized by one-step spark plasma sintering, *Energy* № 113, 2016, p. 35–43.

6. C. Fu, T. Zhu, Y. Liu, H. Xie, and X. Zhao, Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit $ZT > 1$, *Energy & Environmental Science* №8, 2015, p. 216–220.

7. Y. Sadia, L. Dinnerman, and Y. Gelbstein, Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of Higher Manganese Silicides for Thermoelectric Applications, *Journal of Electronic Materials* №42(7), 2013, p. 1926–1931.

8. M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, and G.N. Isachenko, High Effective Thermoelectrics Based on the Mg₂Si-Mg₂Sn Solid Solution, *Solid State Phenomena* №170, 2011, p. 286–292.

9. V.V. Khovaylo, T.A. Korolkov, A.I. Voronin, M.V. Gorshenkov, and A.T. Burkov, Rapid preparation of In_xCo₄Sb₁₂ with a record-breaking ZT = 1.5: the role of the In overfilling fraction limit and Sb overstoichiometry, *Journal of Materials Chemistry A* №5, 2017, p. 3541–3546.

10. Usenko, D. Moskovskikh, M. Gorshenkov, A. Voronin, A. Stepashkin, S. Kaloshkin, D. Arkhipov and V. Khovaylo. Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type Si_{0.8}Ge_{0.2} nanostructured spark plasma sintered alloys with embedded SiO₂ nanoinclusions, *Scripta Materialia* №127, 2017, p. 63–67.

11. T. Tomida, A. Sumiyoshi, G. Nie, T. Ochi, S. Suzuki, M. Kikuchi, K. Mukaiyama, and J.Q. Guo, Fabrication of 200 mm Diameter Sintering Body of Skutterudite Thermoelectric Material by Spark Plasma Sintering, *Journal of Electronic Materials* №46, 2017, p. 2944–2949.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МОЩНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ И ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЕ СПОСОБЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ИХ МОЩНОСТИ

Дешабо В.А., Косов В.И.¹, Юдин Д.И., Юдин И.К.

Институт Проблем Нефти и Газа РАН

119123 Москва, ул. Губкина, д. 3

¹kosov@ogri.ru

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE POWER OF RADIATION OF SEMICONDUCTOR LASER DIODES AND SOFTWARE AND HARDWARE WAYS TO STABILIZE THEIR POWER

Deshabo V.A., Kosov V.I.¹, Yudin D.I., Yudin I.K.

Oil and Gas Research Institute RAS

3, Gubkina str., 119123, Moscow

Приведены результаты измерений температурной зависимости мощности излучения для ряда лазерных диодов видимого диапазона спектра. Предложен и экспериментально проверен метод стабилизации мощности излучения, основанный на учете измеряемой температуры корпуса лазерного диода. Показано, что такой способ стабилизации позволяет поддерживать мощность излучения с точностью нескольких процентов при изменении температуры окружающей среды от 15⁰С до 35⁰С, что приемлемо для нормальной работы большинства недорогих оптических приборов.

Ключевые слова: лазерный диод, мощность излучения, температурная зависимость.

The results of measurements of the temperature dependence of the radiation power for a several of laser diodes in the visible range of the spectrum are presented. A method of stabilizing the radiation power based on the measured temperature of the laser diode has been proposed and experimentally verified. It is shown that this method of stabilization makes it possible to maintain the radiation power with an accuracy of several percent when the ambient temperature changes from 15°C to 35°C, which is acceptable for normal operation of most inexpensive optical devices.

Keywords: laser diode, radiation power, temperature dependence.

Во многих оптических приборах для исследования теплофизических свойств веществ используются лазерные источники света [1, с.46]. В последнее время диодные лазеры ввиду дешевизны, широкого диапазона мощностей и удобства использования практически вытеснили другие типы лазеров [2, с.4]. Одной из проблем применения диодных лазеров является

стабилизация мощности излучения, поскольку они имеют сильную зависимость мощности излучения от температуры. Существующие способы: организация оптической обратной связи, стабилизация тока и температуры диода - оправданы лишь для дорогих приборов. Конечно, выпускаются недорогие диодные лазерные модули с интегрированным фотодиодом для стабилизации мощности излучения с помощью оптической обратной связи, но, к сожалению, выбор невелик и мощность таких диодов не превышает 5 – 10 мВт.

Целью этой работы являлась разработка метода компенсации температурной зависимости диодного лазера для недорогих приборов динамического рассеяния света [3, с. 202 – 204].

Измерения проводились на стенде, включающем термостат, блок питания лазерного диода и измеритель мощности излучения. Исследуемый диод помещается в термостатируемую ячейку, ее температура измеряется с помощью 100-омного платинового термометра сопротивления фирмы Heraeus Sensor Technology класса 1/3 DIN. Ячейка может нагреваться и охлаждаться термоэлектрическим модулем ТВ-31-1.0-2.0 производства ООО «Криотерм». Измерение мощности лазера производится предварительно откалиброванным фотодиодом типа BPW20RF фирмы Vishay Semiconductors. Питается лазерный диод от стабилизированного источника тока. Специально сконструированный нами измерительно-управляющий блок, построенный на аналоговом микроконтроллере ADuC845 фирмы Analog Devices, измеряет и поддерживает температуру, задает ток питания исследуемого лазерного диода и измеряет ток фотодиода. Микроконтроллер имеет встроенный 8-канальный аналого-цифровой преобразователь, цифро-аналоговый преобразователь и управляющие выходы с широтно-импульсной модуляцией и позволяет измерять и регулировать температуру с разрешением 0.02°C, задавать ток питания лазера от 0 до 100мА с дискретностью 25мкА и измерять фототок в диапазоне 25мА с разрешением 0.1мкА. Измерительно-управляющий блок подключен к персональному компьютеру по USB интерфейсу. Измерения проводятся по следующему алгоритму: программа в персональном компьютере передает в микроконтроллер требуемые значения температуры и тока питания лазера, микроконтроллер по своей программе задает ток питания лазера и выводит термостат на заданную температуру. После установления теплового равновесия микроконтроллер измеряет ток фотодиода и передает измеренные значения назад в компьютер. Эта процедура повторяется для желаемого диапазона температур и токов.

Были исследованы лазерные диоды Sony SLD1236VL (длина волны 660нм, номинальная мощность 90мВт, стоимость 5USD), Oclaro HL63153AT (638нм 150мВт 28USD) и OSRAM PL450 (450нм 80мВт 37USD).

На рисунке 1 приведены температурные зависимости мощности излучения лазерного диода SLD1236VL при различных токах. Кружками обозначены экспериментальные точки, прямые – результат аппроксимации на линейную зависимость, формулы рядом с прямыми – выражения для этих зависимостей. Наклон кривых практически одинаков для разных токов: разность коэффициентов составляет 0,056 при среднем значении $dP/dT=0,426$. Отклонение от линейного закона не превышает 0,3 мВт на краях диапазона.

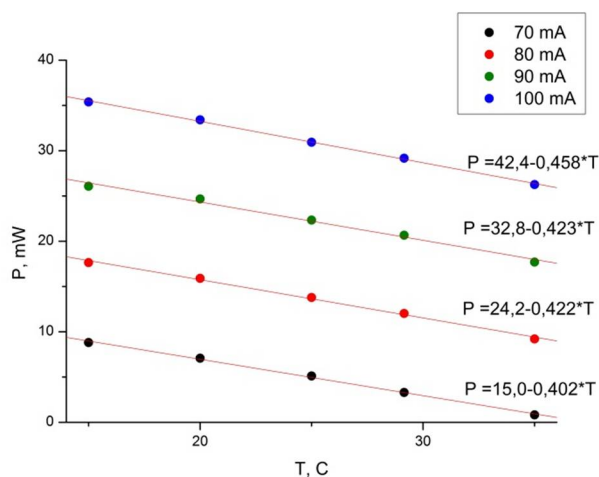


Рис. 1. Температурные зависимости мощности излучения лазерного диода SLD1236VL при токах от 70 до 100 мА

На рисунке 2 изображены зависимости мощности от тока при разных температурах для того же диода.

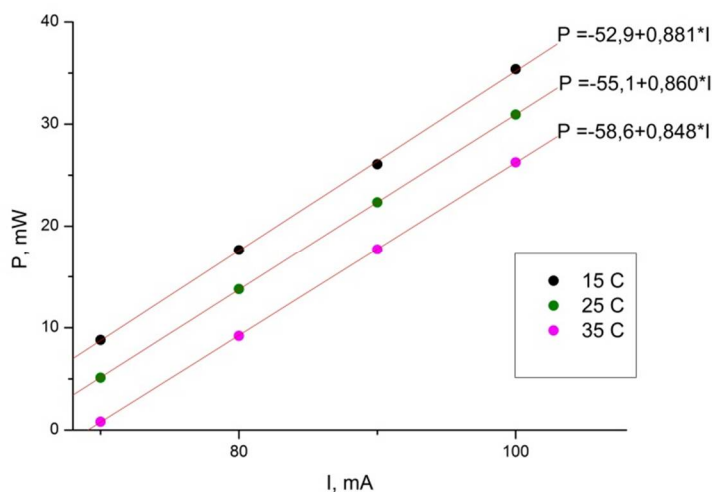


Рис. 2. Зависимости мощности излучения лазерного диода SLD1236VL от тока питания при разных температурах

Здесь так же: кружки - экспериментальные точки, прямые – результат аппроксимации на линейную зависимость, формулы рядом с прямыми – выражения для этих зависимостей. Зависимости носят пороговый характер: до порогового тока излучение отсутствует, при превышении порогового тока начинается линейное увеличение мощности при увеличении тока. При большей температуре пороговый ток увеличивается, но коэффициент при линейном члене практически не меняется: изменение составляет 0,033 при среднем $dP/dI=0,86$. Линейность зависимости мощности от тока на порядок лучше линейности по температуре и не превышает 0,03 мВт.

В таблице 1 приведены результаты исследований лазерных диодов. В графе N – число протестированных диодов данного типа. Приведены средние значения параметров в группе, а после символов +/- максимальные отклонения параметров отдельных диодов от среднего значения. В основном, отклонения не превышают 10%, что позволяет использовать универсальные константы для всех лазеров одного типа.

Таблица 1

Измеренные параметры лазерных диодов

Тип диода	N	dP/dI, мВт/мА	dP/dT, мВт/°C	k, мА/°C
SLD1236VL	3	0,87 +/-0,1	0,426 +/-0,02	0,49 +/-0,02
HL63153AT	4	0,85 +/-0,05	0,79 +/-0,03	0,91 +/-0,03
PL450	3	0,67 +/-0,06	0,096 +/-0,005	0,14 +/-0,015

Для вычисления тока питания лазерного диода в рабочем режиме используются коэффициенты, полученные при аппроксимации зависимости мощности от тока для 25°C:

$$P_{25} = -55,1 + 0,86 * I,$$

и коэффициент

$$k = (dP/dT) / (dP/dI).$$

При запуске программы микроконтроллера по заданному значению мощности вычисляется ток питания, соответствующий температуре 25°C:

$$I_{25} = (P + 55,1) / 0,86,$$

затем микроконтроллер каждую секунду измеряет температуру T лазерного диода, вычисляет ток питания по формуле

$$I = I_{25} + (T - 25) * k,$$

и заносит вычисленное значение в цифро-аналоговый преобразователь, задающий ток диода.

На рисунке 3 приведены результаты тестирования диода SLD1236VL с универсальными константами $dP/dI=0,87$ и $k=0,49$ мА/°C для заданных мощностей излучения 10 и 20 мВт. Максимальное отклонение мощности не превышает 0,3 мВт при температурах от 15 до 35°C, или 1,5% от 20 мВт.

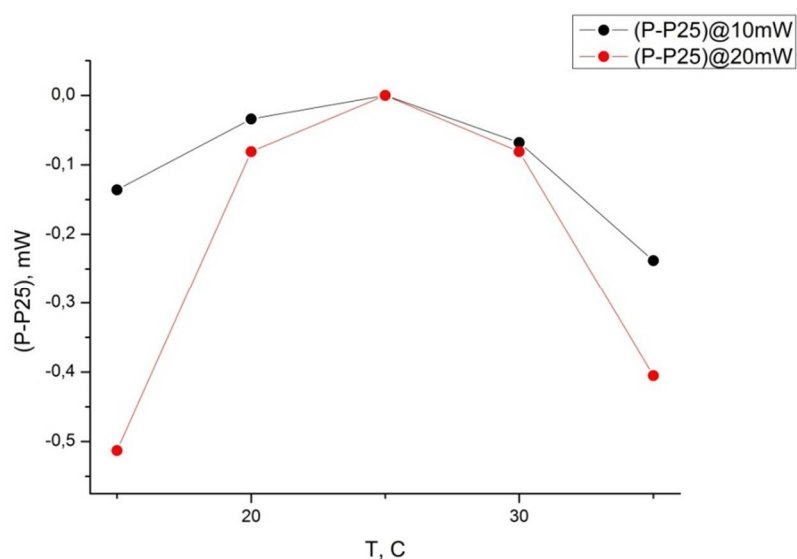


Рис. 3. Температурные зависимости отклонения мощности излучения лазерного диода SLD1236VL от номинального значения

Выводы

Были проведены исследования ряда недорогих лазерных диодов видимого диапазона оптического спектра. На основе результатов измерений разработан метод программной коррекции температурной зависимости мощности излучения. Показано, что такой метод позволяет поддерживать мощность излучения лазерного диода с точностью нескольких процентов при значительном изменении температуры, что вполне пригодно для недорогих приборов динамического рассеяния света.

Список литературы:

1. Дешабо В.А., Кияченко Ю.Ф., Косов В.И., Юдин Д.И., Юдин И.К., В.Э. Поднек / Установка для определения параметров пограничных кривых околокритических углеводородных смесей оптическим методом // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции «АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ» (SPRS-2018), 19 - 21 сентября 2018 г., Москва, Газпром – Вниигаз.
2. Coldren L.A., Corzine S.W., Masanovic M.I. / Diode lasers and photonic integrated circuits // A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2012.
3. Ашихмин В.С., Берестов А.Т., Дешабо В.А., Дмитриева И.А., Долгушин С.А., Косов В.И., Курьяков В.Н., Юдин Д.И., Юдин И.К. / Комплекс современных лабораторных работ на базе приборов по рассеянию света Photocor // СОВРЕМЕННЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ 2016, Номер: 14.

**ПРОЦЕССЫ МИГРАЦИИ ВЛАГИ ПРИ ПРОМЕРЗАНИИ
ГРУНТОВОГО РАСТВОРА В РЕБРИСТЫХ БУРООПУСКНЫХ СВАЯХ**

к.т.н. Набережный А.Д.^{1,2,a}, Саввина А.Е.¹, Егорова А.Д.¹, Кузьмин Г.П.²

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

677000, г. Якутск, ул. Белинского, д 58

²Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН

677010, г. Якутск, ул. Мерзлотная, д. 36

^a artemon2003@inbox.ru

**PROCESSES OF MIGRATION OF MOISTURE DURING
PROMERGATION OF GROUND GROUND MIXTURE IN RIBBED PORTS**

ph.d. Naberezhnyy A.D.^{1,2,a}, Savvina A.E.¹, Yegorova A.D.¹, Kuzmin G.P.²

¹M. K. Ammosov North-Eastern Federal University

58, Belinsky str., 677000, Yakutsk

²Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch of Russian Academy of
Sciences

36, Merzlotnaya St., 677010, Yakutsk

В статье приведены результаты лабораторных исследований миграции влаги в околосвайном пространстве буропускных свай с ребристой и гладкой боковыми поверхностями, проведенных в лабораториях Инженерно-технического института СВФУ и Института мерзлотоведения СО РАН. Изучены процессы миграции влаги и образования льда при использовании грунтовых растворов на основе цементного и известкового вяжущих с пластификатором и без пластификатора. Получены зависимости процессов миграции влаги в околосвайном пространстве от вида грунтового раствора, применения пластификатора и различных начальных температур материала свай.

Ключевые слова: ребристые сваи, миграция влаги, грунтовые растворы, льдообразование, многолетнемерзлые грунты.

The article presents the results of laboratory studies of moisture migration in the near-thawed space of drilling piles with ribbed and smooth side surfaces, conducted in the laboratories of the Engineering Institute of NEFU and the Institute of Permafrost SB RAS. The processes of moisture migration and ice formation were studied using soil solutions based on cement and lime binders with a plasticizer and without plasticizer. The dependences of the processes of moisture migration in the

near-wind zone are obtained from the type of soil solution, the use of a plasticizer and various initial temperatures of the pile material.

Keywords: ribbed piles, migration of moisture, soil solutions, ice formation, permafrost.

Введение

В условиях многолетнемерзлых грунтов объекты капитального строительства, эксплуатируемые по принципу I (с сохранением мерзлого состояния грунтов основания на весь период строительства и эксплуатации) по СП 25.1330.2012 [1] в большинстве случаев возводятся на сваях, устанавливаемых по буроопускной технологии. Буроопускная технология установки свай заключается в установке сборной сваи в предварительно пробуренную скважину с заполнением пазух грунтовым раствором. Проведенные нами ранее исследования показали эффективность использования ребристой боковой поверхности. Использование ребристой боковой поверхности в буроопускных висячих сваях повышает эффективность использования потенциальной несущей способности мерзлых грунтов основания. Тем не менее, исследования проведенные ранее сотрудниками Института мерзлотоведения [2] показали, что при промерзании влага в околосвайном пространстве мигрирует к выступающим частям. Это обуславливает возможность образования льда на поверхностях ребер. Исследование миграции влаги и льдообразования в околосвайном пространстве при использовании ребристых свай ранее никем не проводилось, что и обусловило направление нашего исследования.

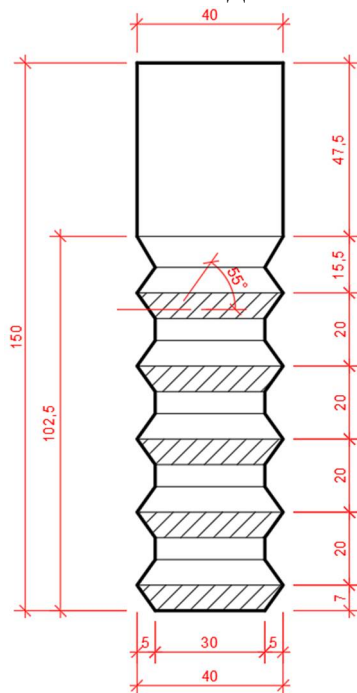


Рис. 1. Основные размеры моделей, мм

Методика исследований

Для проведения исследований изготовлены модели бетонных ребристых и гладких свай. Основные размеры моделей ребристых свай приведены на рис.1. Шаг ребер принят 20 мм, угол наклона - 55° , как оптимальный по результатам испытаний на статические вдавливающие нагрузки. Сечение модели – квадратное. Модели гладких свай изготовлены в стандартных формах для образцов, проверяемых на изгиб с основными размерами 150x40x40 мм.

Изготовление моделей производилось в опалубке, изготовленной на 3D принтере. После заливки бетона с мелкозернистым заполнителем образцы помещались в эксикатор до полного схватывания (рис.2).



Рис. 2. Модели свай в эксикаторе

В качестве имитации основания использовался буровой шлам (супесь), который доводился до весовой влажности 20% и помещался в полистирольные коробки. Перед засыпкой грунта в центре образца устанавливалась пластиковая форма диаметром 100 мм для имитации скважины. В последующем после заморозания пластиковая форма удалялась. Образцы замораживались при низкой отрицательной температуре -20°C для исключения процесса перераспределения влаги в процессе заморозания. Затем образцы помещались в Подземную лабораторию Института мерзлотоведения СО РАН для выдержки при температуре -3°C , как наиболее близкой к температуре грунтов на глубине нулевых годовых амплитуд. После набора температуры окружающего воздуха в имитацию скважины устанавливались модели свай с заливкой пазух между стенками скважины и грунтом различными видами

грунтовых растворов. При этом модели свай имели различные начальные температуры: часть образцов имела комнатную температуру, равную 20°, часть образцов имела температуру -3°С, близкую к температуре многолетнемерзлых грунтов, оставшаяся часть – температуру, равную -20°С, соответствующую температуре окружающего воздуха в Центральной Якутии в период установки свай (февраль, март).

После замораживания в морозильном ларе нами были отобраны пробы из грунтового раствора вблизи границы смерзания с окружающим грунтом и сваей. Для ребристых свай дополнительно отбирались пробы вблизи нижних и верхних ребер. Влажность проб из грунтового раствора определялась в соответствии с ГОСТ 5180-2015 «Грунты. Методы определения физических характеристик» [3] высушиванием до постоянной массы.

Результаты исследований

По результатам исследований процессов льдообразования и миграции влаги в околосвайном пространстве свай получены следующие результаты, согласующиеся с исследованиями, проведенными для опускных свай [4, 5]:

- миграция влаги во всех случаях направлена к фронту с более низкой температурой;
- при погружении модели сваи с начальной температурой -20°С в грунтовый раствор на ее поверхности образуется сплошной слой льда;
- при начальной температуре модели -3°С - образуется прерывистый лед или прожилками;
- при положительной начальной температуре модели сваи лед не образуется.

Исследование процессов льдообразования и миграции в околосвайном пространстве ребристых свай показали:

- при использовании цементно-грунтово-известкового раствора с добавлением пластификатора наблюдается уменьшение льдообразования и влажности раствора у ребер и в межреберном пространстве вследствие использования малого по сравнению с другими растворами количества воды;
- влажность грунтового раствора у ребер повышается, что сопровождается образованием тонкого слоя льда на ребрах;
- в межреберном пространстве влажность грунтового раствора во всех случаях уменьшается;
- влажность грунтового раствора на границе «грунт-раствор» приблизительно одинакова во всех случаях.

Заключение

Таким образом, установлено, что при использовании ребристых свай на их ребрах образуется тонкий слой льда. В ребристых сваях нагрузка передается нижними гранями ребер и грунт или грунтовый раствор работает

преимущественно на сжатие, вследствие чего наличие льда, предположительно, не будет значительно снижать несущую способность основания.

При добавлении пластификатора в грунтовый раствор его влажность вблизи ребер уменьшается, как и процесс образования льда.

Список литературы:

1. СП 25.13330.2012 «Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах» (с изм.1).

2. Войтковский К.Ф. Фундаменты сооружений на мерзлых грунтах в Якутии / Войтковский К.Ф., Мельников П.И., Порхаев Г.В., Вотяков И.Н., Гончаров Ю.М., Гречищев С.Е., Жигульский А.А., Кротов В.М., Лукин Г.О. – М.: Изд-во «Наука», 1968. – 198 с.

3. ГОСТ 5180-2015 «Грунты. Методы определения физических характеристик».

4. Гончаров Ю.М. Разработка и совершенствование эффективных методов фундаментостроения на многолетнемерзлых грунтах. – Якутск: Институт мерзлотоведения СО АН СССР, 1989. – 42 с.

5. Гончаров Ю.М., Таргулян Ю.О., Вартанов С.Х. Производство свайных работ на вечномерзлых грунтах. – Л.: Стройиздат, 1981.– 187 с.

**ИЗУЧЕНИЕ АНОМАЛИЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ
В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ УВ-СМЕСЕЙ
НА PVT-УСТАНОВКЕ**

Шарипов А.Ф.¹, Куликов В.Д.²

¹ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

142717, Московская обл., пос. Развилка, проектируемый проезд № 5537,
вл. 15, стр. 1

²Институт проблем нефти и газа Российской академии наук

119333, Россия, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

¹ A_Sharipov@vniigaz.gazprom.ru

**STUDYING THE ANOMALIES OF ISOTHERMAL COMPRESSIBILITY IN
THE CIRCULAR AREA OF UV-MIXES ON PVT-SET**

Sharipov A.F.¹, Kulikov V.D.²

¹ «Gazprom VNIIGAZ»

Proektiruemyj proezd 5537, poss. 15, building 1, Razvilka, s.p. Razvilkovskoe,
Leninsky dist., Moscow region, 142717

²Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences

3, Str. Gubkina, 3, 119333, Moscow

Со стороны ИПНГ РАН работа частично финансировалась в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук РФ.

The work was partly funded by the Institute of Basic Scientific Research under the Basic Scientific Research Program of the State Academies of Sciences of the Russian Federation.

Разработан экспериментальный метод определения параметров критической точки (давление, температура, объем) УВ-смесей на основе изучения аномалий изотермической сжимаемости. Приведены результаты исследования тройной смеси $C_1-C_3-nC_5$.

Ключевые слова: искусственная смесь, критическая точка, критические явления, пограничная кривая, PVT, углеводороды, численные методы, фазовые переходы, сжимаемость.

An experimental method was developed for determining the parameters of the critical point (pressure, temperature, volume) of hydrocarbon mixtures based on the study of isothermal compressibility anomalies. The results of studying the ternary mixture $C_1 - C_3 - nC_5$ are given.

Keywords: artificial mixture, critical point, critical phenomena, boundary curve, PVT, hydrocarbons, numerical methods, phase transitions, compressibility.

Введение

Изучение фазового поведения УВ-систем является актуальной задачей комплексных промысловых и лабораторных термодинамических исследований особенно для, так называемых, околоскритических систем (или систем переходного состояния). Как известно, в области околоскритического фазового поведения наблюдается значительный рост флуктуаций термодинамических величин. Это приводит к специфическому поведению смеси в окрестности точек фазовых переходов [1], в частности, к аномальному увеличению изобарной и изохорной теплоемкости, коэффициента изотермической сжимаемости, аномально большому поглощению звука, резкому увеличению рассеяния света, рентгеновских лучей, потоков нейтронов, аномалии вязкости и др.

Основные методы изучения фазового поведения УВ-систем в окрестности критической точки на PVT-установке заключаются в построении фазовых диаграмм типа «давление – температура» (для чего проводится серия экспериментов по контактной конденсации (разгазированию) с замером объемов выделившихся фаз на различных изотермах) [2]. Параметры критической точки определяются по экстраполяции линий равного объема (изоплер) до пересечения в критической области.

Также известны методы определения критического содержания УВ C_{5+} [3] (или критического газосодержания) пробы УВ-смесей с построением зависимостей «критическое газосодержание – температура» при различном газо-жидкостном соотношении. Критическая точка находится по графикам, исходя из фактического содержания УВ C_{5+} или газосодержания.

Основным недостатком подобных методов является значительная трудоемкость измерений (исследования могут продолжаться 1 – 2 месяца и более), а также неточности, которые могут возникать в процессе приготовления УВ-смесей с разным содержанием УВ C_{5+} .

В настоящей работе предлагается использовать упрощенный метод построения пограничной кривой УВ-смеси в окрестности критической точки путем серии измерений опытов контактной конденсации (разгазирования) на различных изотермах со снятием зависимостей «давление – объем» без замера объемов выделившихся фаз. Для нахождения параметров критической точки известны способы, основанные на определении критической плотности смеси по максимуму вторых производных функций давления и температуры от плотности [4 – 5]. В настоящей работе для определения положения критической точки предлагается использовать аномалии изотермической сжимаемости для нахождения критического удельного объема смеси.

Поскольку экспериментальные исследования свойств системы непосредственно в критической точке не представляются возможными, то, как правило, изучается ее поведение в так называемой окрестности критической точки. При этом исследования могут проводиться: со стороны однофазного состояния (закритическая область), двухфазного состояния, либо вдоль пограничной кривой точек насыщения.

Цель работы – изучение возможностей использования аномалий изотермической сжимаемости для определения положения критической точки.

Проведенные экспериментальные исследования включали в себя: подбор смеси для исследований, восстановление проб и рекомбинацию УВ-смеси, планирование эксперимента и выполнение измерений, обработку экспериментальных данных и построение зависимостей теплофизических свойств и анализ аномалий изотермической сжимаемости.

Для апробации метода выбрана тройная смесь $C_1-C_3-nC_5$, которая интересна тем, что ее критическая точка располагается на фазовой диаграмме между криконденбаром и крикондентермом, что соответствует газоконденсатной фазовой диаграмме второго типа (по Куенену). Указанная смесь зеркально симметрична по содержанию пропана и пентана смеси метан-пропан-пентан с содержанием компонентов 0,5 / 0,15 / 0,35 м.д., имеющей статус эталонной и входящей в качестве часто обсчитываемой модельной системы во многие западные учебники и монографии по разработке нефтегазоконденсатных месторождений. В таблице 1 приведена краткая характеристика смеси.

Таблица 1

Основные параметры смеси $C_1-C_3-nC_5$

Наименование смеси	$C_1-C_3-nC_5$
Тип смеси	тройная
Компонентный состав	Метан / Пропан / н-Пентан
Мольные доли	0,5 / 0,35 / 0,15
Массовые проценты	23,402 / 45,025 / 31,573
Молярная масса	34,277 г/моль

Тройная смесь рекомбинировалась из чистых компонентов при условии соблюдения однофазности каждого индивидуального компонента при загрузке в PVT-ячейку. После восстановления пробы проводился опыт стандартной сепарации с замером объемов фаз и отбором проб газа и жидкости для дальнейшего определения состава с помощью газовой хроматографии. Затем проба приводилась к температуре первой изотермы и давлению на 5 – 10 МПа

выше давления однофазного состояния при постоянном перемешивании не менее 12 ч.

Описание экспериментальной установки

Экспериментальные исследования проводились на установке PVT Ruska (модель 2370). К основным элементам универсальной установки относятся: модуль PVT, внешний гидравлический насос, вспомогательный модуль. Схема установки приведена на рисунке 1.

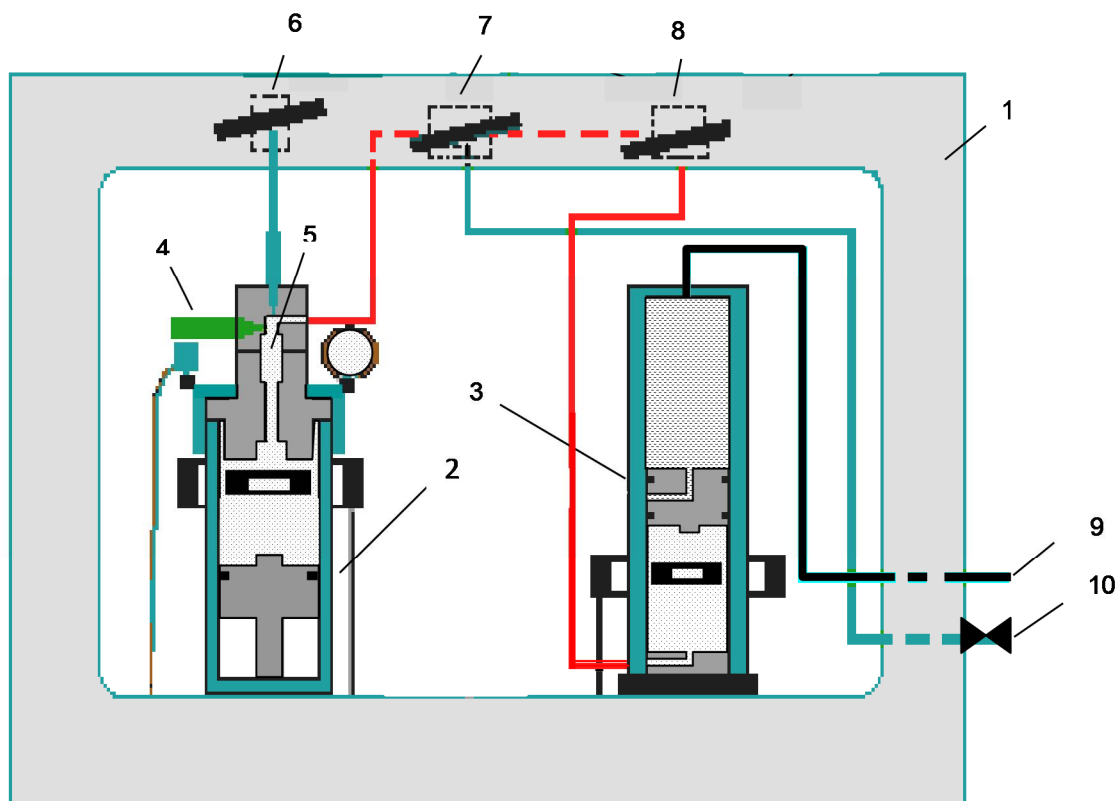


Рис. 1. Принципиальная схема установки Ruska-2370

1 – термостатируемый шкаф; 2 – механическая камера; 3 – гидравлическая камера; 4 – датчик давления и температуры; 5 – смотровое окно; 6 – вентиль механической камеры; 7 – центральный вентиль; 8 – вентиль гидравлической камеры; 9 – линия к внешнему насосу; 10 – загрузочный вентиль

Одна камера (механическая) объемом 400 см^3 имеет поршень с механическим приводом и смотровое сапфировое окно в верхней части для наблюдения за процессами, происходящими в камере, другая (гидравлическая) объемом 600 см^3 – с «плавающим» поршнем, который имеет гидравлический привод от внешнего насоса. Гидравлическая и механическая камеры, оснащенные магнитными мешалками для перемешивания пробы с заданной скоростью (от 1 до 23 см/с), соединены между собой. Между смотровым окном и запорным вентиляем механической камеры расположен тензодатчик для измерения давления, совмещенный с резистивным термометром.

Измерение объема жидкой фазы осуществляется путем расположения границы фаз в зоне сапфирового окна, внутренний канал которого имеет диаметр 0,3 см. Установка имеет централизованный компьютерный контроль над всеми осуществляемыми операциями. Технические характеристики Ruska-2370 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Технические характеристики установки Ruska-2370

Технический параметр	Единица измерения	Значение
Рабочее давление	МПа	70
Максимальная рабочая температура	°С	200
Объем камеры PVT	см ³	400 (1000 для газоконденсатной камеры)
Погрешность измерения давления	%	0,05 от предельного значения шкалы
Точность замера температуры	°С	0,5
Точность замера объема пробы	см ³	0,01
Обогрев	–	Воздушный
Гидравлическая жидкость	–	Синтетическое масло

Существуют четыре основных режима работы системы PVT: поддержания постоянного давления; приращения объема; «толчковый»; совместной работы. Режим приращения объема позволяет точно изменять объем на определенную величину или достигать заданного его значения. В «толчковом» режиме начало движения и остановка поршней камер PVT осуществляется оператором с клавиатуры управляющего компьютера, при этом скорость можно изменять непосредственно в ходе движения. Режим совместной работы дает возможность переводить пробу из одной камеры в другую, сохраняя постоянное давление и объем. Регулируемые скорости изменения объема составляют: механическая камера 0,01 – 50 см³/мин; гидравлическая камера 0,01 – 30 см³/мин.

Планирование эксперимента и методика выполнения измерений

Основной задачей исследований является, не смотря на сокращение времени измерений, получение надежной оценки параметров критической точки с определенной точностью путем проведения серии замеров PV-изотерм в широком интервале температур. Измерения можно проводить с определенной дискретностью (например, каждые 10 или 5 °С), либо использовать математические методы планирования эксперимента [6].

Схема эксперимента по замеру PV-изотерм соответствует опыту контактной конденсации в традиционных газоконденсатных исследованиях (рис. 2). Суть опыта заключается в изотермическом расширении системы при сохранении ее массы и компонентного состава. В ходе опыта на каждой ступени снижения давления фиксируется давление и объем системы без замера количества выпавшей жидкой фазы или выделившейся газовой фазы.

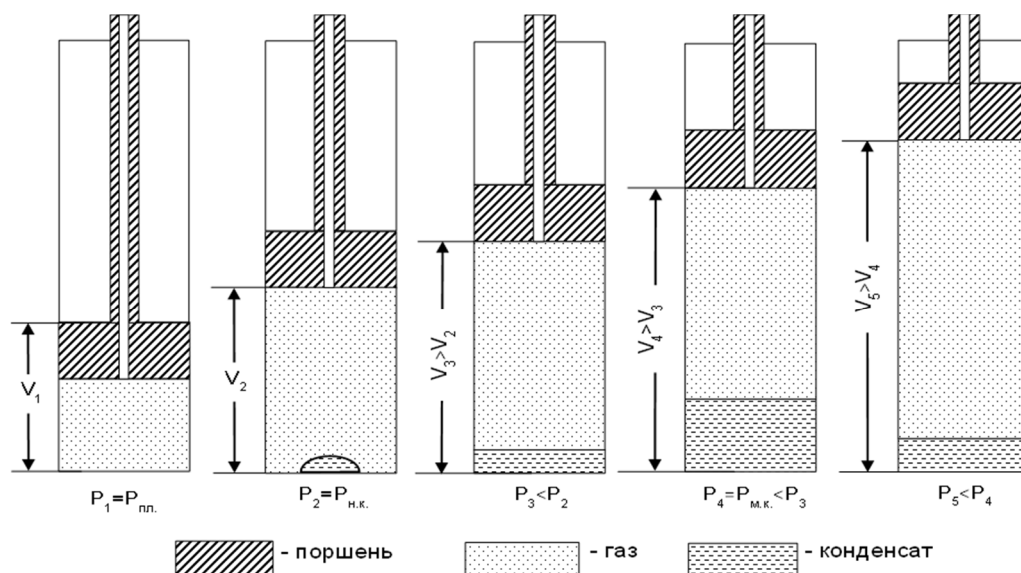


Рис. 2. Схема опыта контактной конденсации

Перед началом каждого опыта контактной конденсации проводилась гомогенизация рекомбинированной пробы путем ее перемешивания при температуре эксперимента и давлении на 5 – 10 МПа выше давления насыщения.

Затем устанавливалась температура на изотерме (в соответствии с результатами планирования эксперимента).

Далее выполнялись замеры при ступенчатом снижении давления. На каждой точке время стабилизации составляло 5 – 20 мин. Длительность обусловлена установлением фазового равновесия системы (стабилизация объема системы).

После достижения равновесия визуально фиксировался тип системы (однофазный / двухфазный) и производилась запись давления и температуры в ячейке.

При достижении давления начала кипения или конденсации визуально определяется тип системы (жидкость / пар).

Обработка экспериментальных данных

Имея измеренные PV-зависимости (объем – в абсолютном выражении, м³), необходимо рассчитать ряд параметров, к которым относятся: удельный объем, плотность, изотермическая сжимаемость. Для этого необходимо знать

значение массы смеси в ячейке (определяется при загрузке смеси или оценивается с помощью плотномера высокого давления). Далее строится график зависимости давления от удельного объема системы (рис. 3).

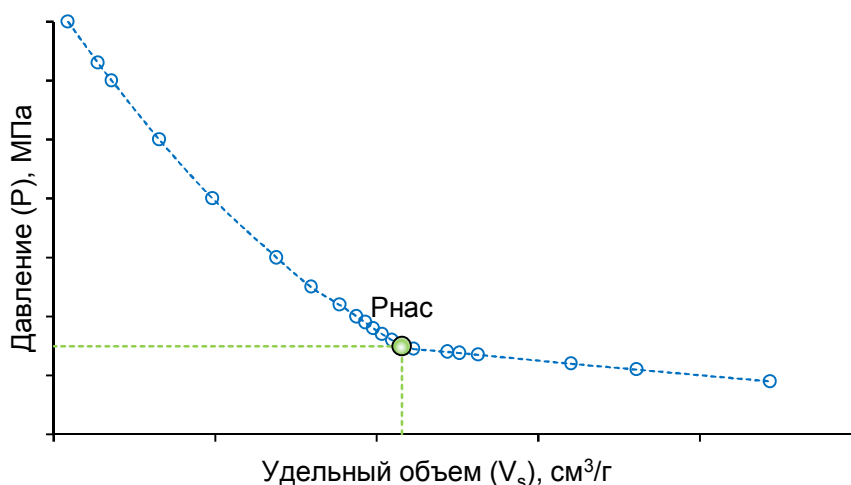


Рис. 3. Зависимость давления от удельного объема на изотерме

Определение давления фазового перехода визуальным методом используется как первое приближение для аналитического уточнения. Нахождение более корректного значения возможно при использовании метода преобразования переменных, а именно с помощью численного дифференцирования второй производной переменной PV . Применение данного подхода [6] позволяет снизить шум данных, вызванный численным дифференцированием (рис. 4). Преимущества использования преобразованной переменной PV особенно полезны при обработке кривых в области высоких температур, где УВ-система в закритической области идентифицируется как «пар».

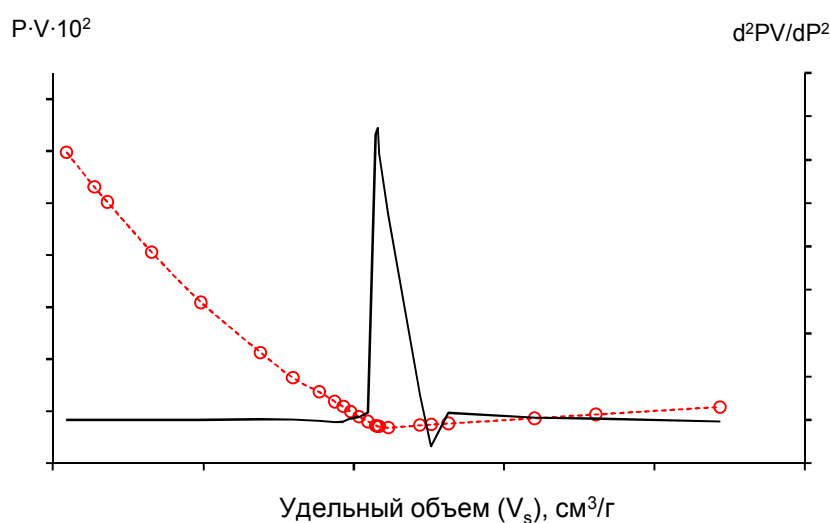


Рис. 4. Зависимость величины PV от удельного объема и ее второй производной по давлению при изотермическом процессе

С помощью максимума второй производной необходимо разделить изотерму на две части. Далее аппроксимировать независимо каждую часть гладкой кривой. Затем найти точку пересечения, приравняв их уравнения друг к другу, например, по методу Ньютона. Таким образом, определяются давление, удельный объем и плотность в точке фазового перехода на заданной изотерме.

После чего рассчитывается коэффициент изотермической сжимаемости по формуле

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dV}{dP} \right)_T,$$

где β_T – коэффициент изотермической сжимаемости, МПа⁻¹; V – объем системы, см³; dV – изменение объема, см³; dP – изменение давления, МПа; T – температура в ячейке, К.

Строится зависимость коэффициента изотермической сжимаемости от удельного объема (рис. 5). Затем, зная удельный объем в точке фазового перехода по пересечению с кривой изотермической сжимаемости определить ее значение на пограничной кривой. Значение сжимаемости в точке перехода, как правило, соответствует середине «ступенчатого перехода» на графике.

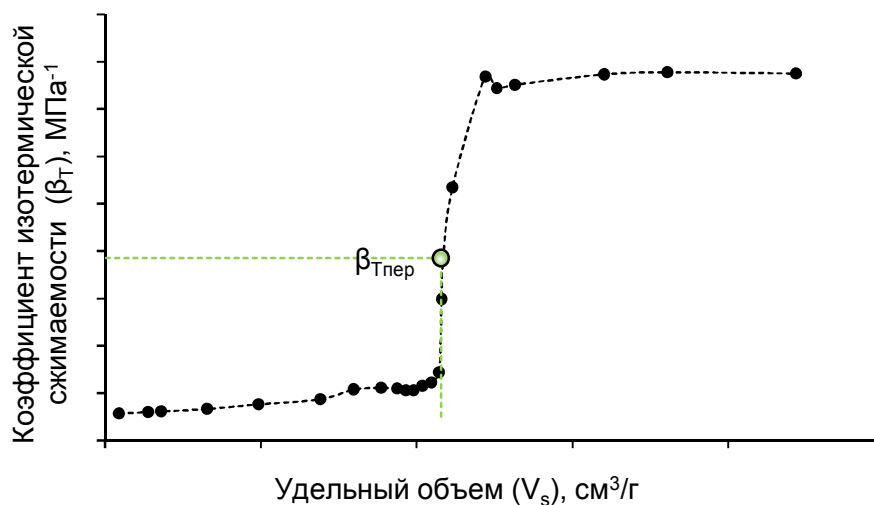


Рис. 5. Зависимость коэффициента изотермической сжимаемости от удельного объема при изотермическом процессе

Мероприятия по контролю качества измерений

Важнейшей составляющей достоверных экспериментальных исследований является контроль постоянства состава пластовой смеси на всех стадиях проведения экспериментальных исследований. Обеспечение качества состава смеси в процессе PVT-исследований осуществлялось с помощью следующих мероприятий:

- периодический визуальный осмотр фитингов и запорной арматуры установки на предмет утечек;
- контроль постоянства массы смеси;
- определение состава УВ-смеси перед началом и в процессе исследований по методу стандартной сепарации;
- после каждой операции по выпуску пробы для ОР или загрузки пробы – выполнение опорного замера PV-изотермы при фиксированной температуре загрузки пробы – 40 °С. Кривые должны совпадать с высокой точностью;
- при временной приостановке исследований проба пластовой смеси оставалась в закритической области при давлении не менее 5 – 10 МПа выше давления насыщения, при возобновлении исследований по изменению давления судили о наличии или отсутствии утечек.

Результаты измерений

Произведено 10 замеров PV-изотерм пластовой смеси в диапазоне температур 30 – 95 °С и давлений от 9,6 до 16 МПа. На каждой изотерме проводился опыт контактной конденсации (разгазирования) при движении из однофазной области в двухфазную.

На рисунке 6 представлена двухфакторная зависимость изотермической сжимаемости от удельного объема и температуры системы. Определение параметров критической точки возможно по экстраполяции точек сжимаемости на пограничной кривой слева и справа от критической точки до их пересечения.

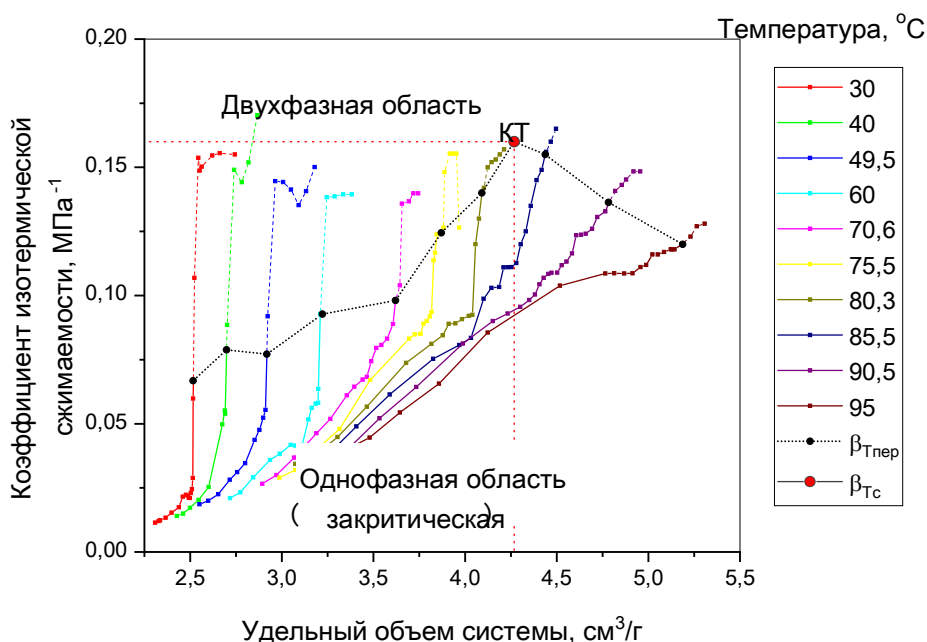


Рис. 6. Двухфакторная зависимость коэффициента изотермической сжимаемости от удельного объема и температуры системы

По результатам проведенного исследования получены следующие значения параметров критической точки: $\beta_{T_c}=0,160 \text{ МПа}^{-1}$; $V_c=4,268 \text{ см}^3/\text{г}$; $P_c=10,51 \text{ МПа}$; $T_c=82,61 \text{ }^\circ\text{C}$. По результатам исследования значения критических параметров сравнивались с расчетной фазовой диаграммой (рис. 7), построенной по кубическому уравнению состояния Пенга-Робинсона (PR78). Экспериментальные данные отличаются не более чем на 2 % по среднеквадратичному отклонению от расчетных значений ($P_c=10,32 \text{ МПа}$, $T_c=84,45 \text{ }^\circ\text{C}$).

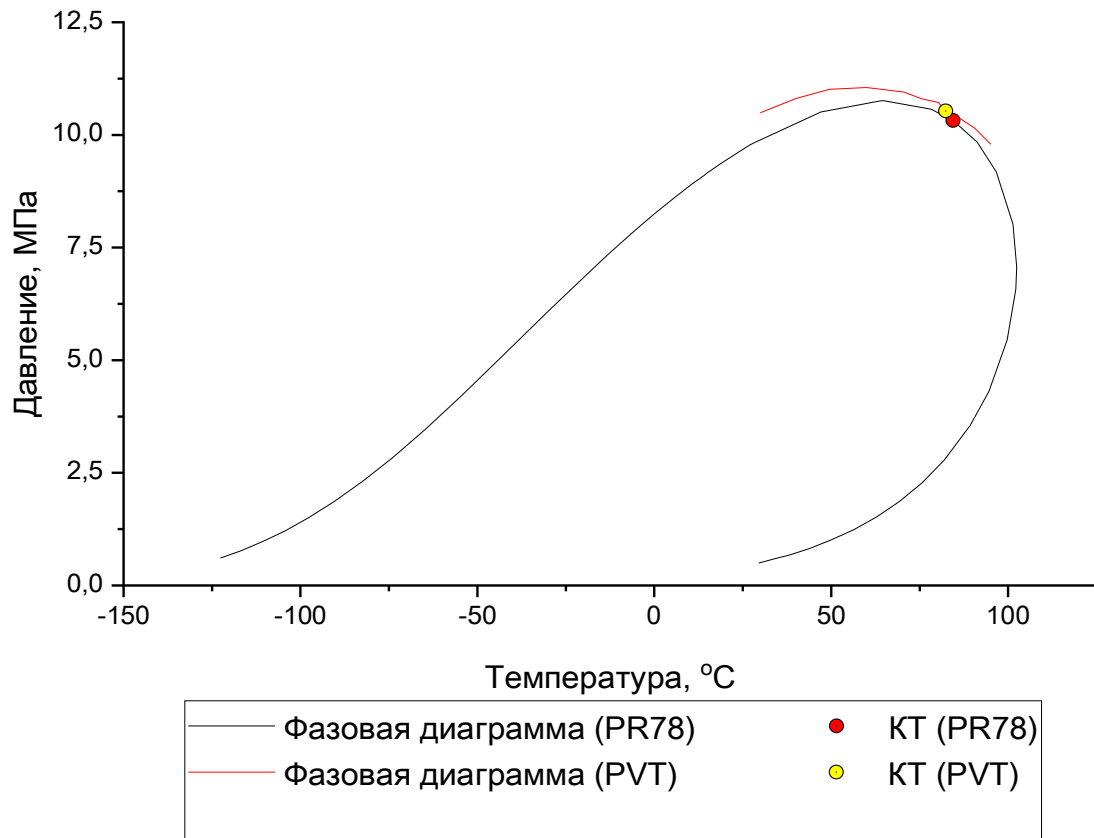


Рис. 7. Фазовая диаграмма тройной углеводородной смеси

Выводы

В работе показано, что на основе получения зависимостей изотермической сжимаемости от удельного объема и температуры (методом численного дифференцирования экспериментальных данных) наблюдается отчетливое выделение околкритической области УВ-смеси вдоль пограничной кривой. Зависимости изотермической сжимаемости от давления и температуры позволяют оценить параметры критической точки.

Разработанный экспериментальный метод исследования фазового поведения УВ-смеси в окрестности критической точки опробован на примере исследования тройной смеси ($C_1 - C_3 - nC_5$) на PVT-установке Ruska-2370. Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод позволяет надежно

определить положение критической точки флюида, используя аномалии его изотермической сжимаемости.

Список литературы:

1. Зубков Л.А., Романов В.П. Критическая опалесценция // Успехи физических наук. – Т. 13. – Вып. 4. – 1988, апрель. – С. 615–659.
2. Ahmed T. Equations of state and PVT analysis: applications for improved reservoir modeling. – Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2016. – 607 p.
3. Былинкин Г.П. Оценка фазового перехода глубокопогруженных пластовых флюидов // Геология нефти и газа. – 2006. – № 8. – С. 10–13.
4. Belyakov M.Yu. Anomalous of dew-bubble curves in the vicinity of liquid-vapor critical points / M.Yu. Belyakov, E.E. Gorodetskii, V.D. Kulikov [et al.] // «Fluid phase equilibria». – Elsevier: 2013. – P. 91–97.
5. Зельдович Я.Б., Яглом И.М. Высшая математика для начинающих физиков и техников. – М.: Наука, 1982. – С. 191–193.
6. Мирзаджанзаде А.Х., Степанова Г.С. Математическая теория эксперимента в добыче нефти и газа. – М.: Недра, 1977. – 228 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ Pb, Bi, Sn, Cd

Тикина И.В., д.т.н., профессор Барбин Н.М.

Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России
620078, Екатеринбург, ул. Мира, д.22

DETERMINATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF COMPLEX OXIDE COMPOUNDS CONTAINING Pb, Bi, Sn, Cd

Tikina I.V., grand ph.d., professor Barbin N.M.

Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia
22, World str., 620078, Yekaterinburg

Определены термодинамические свойства: стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия и стандартная теплоемкость для ряда сложных оксидных соединений. Проведено сравнение рассчитанной стандартной энтальпии образования с имеющимися в литературе данными для сложных оксидных соединений: $PbBi_{12}O_{19}$, $Pb_5Bi_8O_{17}$, $Pb_2Bi_6O_{11}$, $Pb_3Bi_2O_6$. Расхождение полученных данных не превышает 15%.

Ключевые слова: теплоемкость, энтропия, энтальпия, сложные оксидные соединения.

The thermodynamic properties were determined: standard formation enthalpy, standard entropy, and standard heat capacity for a number of complex oxide compounds. The calculated standard enthalpy of formation was compared with the data available in the literature for complex oxide compounds: $PbBi_{12}O_{19}$, $Pb_5Bi_8O_{17}$, $Pb_2Bi_6O_{11}$, $Pb_3Bi_2O_6$. The discrepancy of the obtained data does not exceed 15%.

Keywords: heat capacity, entropy, enthalpy, complex oxide compounds.

Термодинамические свойства простых соединений: Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , PbO_2 , PbO , SnO_2 , SnO , Bi_2O_3 , BiO , CdO хорошо изучены [1]. Ввиду отсутствия данных по термодинамическим свойствам сложных оксидных соединений: $PbBi_{12}O_{19}$, $Pb_2Bi_6O_{11}$, $Pb_5Bi_8O_{17}$, $Pb_3Bi_2O_6$, Bi_2PbO_4 , Bi_4PbO_7 , $Bi_{12}PbO_{20}$, $Pb_7Bi_6O_{16}$, $PbBi_8O_{13}$, $Pb_2Bi_2O_5$, $PbSnO_3$, $PbSnO_4$, $Bi_{12}CdO_{19}$, Bi_4CdO_7 , $Cd_3Bi_{10}O_{18}$, Bi_2CdO_4 , $Bi_2Sn_2O_7$, $CdPbO_3$, Cd_2PbO_4 , $CdPb_2O_5$, $CdSnO_3$, Cd_2SnO_4 , $CdSnO_2$ произведен их расчет.

В работах [2-3] имеются отдельные данные по термодинамическим свойствам сложных оксидных соединений: $PbBi_{12}O_{19}$ и $Pb_5Bi_8O_{17}$.

Расчет термодинамических свойств сложных оксидов:

1) Стандартная энтальпия образования (СЭО), ΔH_{298}°

СЭО рассчитана по формуле (1), применяемой для оценки теплоты соединений, которые можно представить как псевдобинарные или соединения, которые можно представить как псевдобинарные или псевдотройные [4]:

$$\Delta H_{298}^0(j) = \sum_{i=2}^n n_i \Delta H_{298}^0(i) + \Delta H_{298}^0(\text{ox}) \quad (1)$$

где $\Delta H_{298}^0(i)$ – стандартная теплота образования и число молей i -го соединения в j -м сложном;

$\Delta H_{298}^0(\text{ox})$ – СЭО сложного соединения из более простых, её величина определяется с применением различных расчетных методов.

В данном случае в соответствии с формулой (1) можно записать:

$$\Delta H_{298}^0(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = 5 * \Delta H_{298}^0(\text{PbO}) + 4 * \Delta H_{298}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3) + \Delta H_{298}^0(\text{ox}) \quad (2)$$

Для оценки величины $\Delta H_{298}^0(\text{ox})$ сложных оксидов была использована эмпирическая зависимость [4] (формула 3):

$$\Delta H_{298}^0(\text{ox}) \approx (-16,0485 \pm 5,145) * m_0, \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

где m_0 – число кислородных атомов в молекуле сложного оксида.

Данное уравнение можно использовать лишь для предварительных оценок СЭО.

В результате получили $\Delta H_{298}^0(\text{ox}) = 272,82 \pm 87,47 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ и

$$\Delta H_{298}^0(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = -3658,66 \pm 87,47 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2) Стандартная энтропия, S_{298}^0

Стандартная энтропия рассчитана аддитивно (4) по правилу Неймана-Коппа с использованием данных по простым оксидам [5]. Аддитивный метод вычисления S_{298}^0 основан на сложении S_{298}^0 простых оксидов, входящих в состав соединения в мольном соотношении:

$$S_{298}^0(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = \sum(5 * S_{298}^0(\text{PbO}) + 4 * S_{298}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3)) = 949,48 \frac{\text{Дж}}{\text{моль*К}} \quad (4)$$

3) Стандартная теплоемкость $C_{p298}^0(T)$ рассчитана по правилу Нейман–Коппа [5] (5) с использованием данных по простым оксидам:

$$C_{p298}^0(T)(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = (5 * a_{\text{PbO}} + 4 * a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) + (5 * b_{\text{PbO}} + 4 * b_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) * T + (5 * c_{\text{PbO}} + 4 * c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) * T^{-2} \quad (5)$$

Получено $C_p(T) = 639,94 + 198,32 * 10^{-3} * T - 14,44 * 10^5 * T^{-2}$

Все рассчитанные свойства двойных оксидов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Термодинамические свойства сложных оксидов

Соединение	ΔH°_{298} , Дж/моль*К	S°_{298} , Дж/моль*К	C_p , Дж/(моль*К)			$C_p^{\circ}_{298}$ Дж/моль*К	$H_{298}^{\circ}-H_0$ кДж/моль
			а	б*10 ⁻³	с*10 ⁵		
PbBi ₁₂ O ₁₉	-3966,30	977,68	749,16	183,34	64,69	734,79	108,28
Pb ₂ Bi ₆ O ₁₁	-2334,32	591,89	400,89	126,16	-5,77	431,99	64,37
Pb ₅ Bi ₈ O ₁₇	-3659,69	949,48	639,94	198,32	-14,44	682,79	101,74
Pb ₃ Bi ₂ O ₆	-1324,37	357,59	239,05	72,13	-8,66	250,79	37,37
Bi ₂ PbO ₄	-856,144	220,20	148,69	46,36	-2,89	159,25	23,73
Bi ₄ PbO ₇	-1534,58	371,69	79,831	-2,89	-0,01	100,37	14,96
Bi ₁₂ PbO ₂₀	-4038,76	980,78	684,29	231,85	-8,98	743,27	110,75
Pb ₇ Bi ₆ O ₁₆	-3504,88	935,37	626,79	190,63	-20,21	660,83	98,47
PbBi ₈ O ₁₃	-2722,24	674,69	459,23	146,78	-2,89	499,72	74,46
Pb ₂ Bi ₂ O ₅	-1010,01	288,89	193,87	59,25	-5,78	205,02	30,55
PbSnO ₃	-843,84	117,71	121,22	20,25	-25,13	98,96	14,75
PbSnO ₄	-916,30	120,81	139,26	38,38	-31,22	115,54	17,22
Bi ₁₂ CdO ₁₉	-4007,23	963,80	668,33	207,20	-4,91	724,55	107,96
Bi ₄ CdO ₇	-1519,10	357,81	254,29	73,31	-4,91	270,61	40,32
Cd ₃ Bi ₁₀ O ₁₈	-3935,28	921,92	659,35	186,45	-14,72	698,33	104,05
Bi ₂ CdO ₄	-897,10	206,31	150,78	39,84	-4,91	157,12	23,41
Bi ₂ Sn ₂ O ₇	-1841,49	249,52	255,59	48,20	-44,48	219,87	32,76
CdPbO ₃	-581,61	126,61	110,47	37,38	-13,89	105,98	15,79
Cd ₂ PbO ₄	-856,65	253,21	157,74	43,74	-18,80	149,61	22,30
CdPb ₂ O ₅	-888,18	198,40	173,69	68,40	-22,87	168,33	25,10
CdSnO ₃	-884,77	103,82	123,30	13,73	-27,15	96,82	14,43
Cd ₂ SnO ₄	-862,89	158,63	170,56	20,09	-32,05	140,46	20,93
CdSnO ₂	-571,80	111,98	91,07	19,80	-4,96	91,38	13,62

Результаты, полученные для четырех соединений PbBi₁₂O₁₉, Pb₅Bi₈O₁₇, Pb₂Bi₆O₁₁, Pb₃Bi₂O₆, были сравнены с данными работ [3, 6] (таблица 2). Расхождение составило 10%.

Таблица 2

Сравнительная таблица термодинамических свойств ряда сложных оксидов

соединение	PbBi ₁₂ O ₁₉	Pb ₅ Bi ₈ O ₁₇	Pb ₂ Bi ₆ O ₁₁	Pb ₃ Bi ₂ O ₆
$C_p^{\circ}_{298}$, Дж/моль*К	734,79	682,79	431,99	250,79
$C_p^{\circ}_{298}$, Дж/моль*К [3]	672,19	603,47	-	-
$C_p^{\circ}_{298}$, Дж/моль*К [6]	730,95	693,67	439,71	258,50
ΔH°_{298} , Дж/моль*К	-3966,30	-3658,69	-2334,32	-1324,37
ΔH°_{298} , Дж/моль*К [6]	-3966,28	-3658,66	-2334,30	-1324,36

Проведенные исследования показали удовлетворительную сходимость расчетных значений с данными, полученными в работах [2, 3]. Это позволяет

использовать расчетные методы для оценки свойств сложных оксидных соединений.

Полученные термодинамические свойства металлидов и сложных оксидов были включены в базу данных программного комплекса TERRA.

Вывод

Проведено сравнение рассчитанной стандартной энтальпии образования с имеющимися в литературе данными для сложных оксидных соединений $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ (таблица 2). Расхождение полученных данных не превышает 15%.

Список литературы:

1. HSC CHEMISTRY Ver 4.0 Copyright (c) Outokumpu Research Oy. Pori, Finland, A. Roine (www. Outokumpu. com/ hsc) ISBN 952-9507-05-4
2. Ganesan R., Ghanasekaran T., Srinivasa R.S. Standart molar Gibbs energy of formation of $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ and $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ and phase diagram of the Pb-Bi-O system // *J/ Nucl. Mater.* –2008. – № 375. – P. 229.
3. Ganesan R., Venkatakrisnan R., Asuvathraman R., Nagarajan K., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S. Heat capacities of $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ (s) and $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ (s) // *J. Thermochemica Acta.* – 2005. – № 439. – P. 27.
4. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
5. Моисеев Г.К. Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 135 с.
6. Н.В. Белоусова, Е.О. Архипова Расчет термодинамических свойств висмутатов свинца *Journal of Siberian Federal University / Chemistry* 3, (2009 2). С. 254–258.

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО КОБАЛЬТО-КУПРАТО-
МАНГАНИТА $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К**

**Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., д.х.н., профессор Касенов Б.К.,
Куанышбеков Е.Е.**

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

100009, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Ермакова, д.63,

**HEAT CAPACITY OF NANO-SIZE COBALT-KUPRATO-MANGANITE
 $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ IN THE RANGE 298,15-673 K**

**Kassenova Sh.B., Sagintaeva J.I., grand ph.d., professor Kasenov B.K.,
Kuanyshbekov E.E.**

Chemical and Metallurgical Institute J. Abisheva

63, Ermekova str., Karaganda, Republic of Kazakhstan

Работа выполнена согласно договора, заключенного между Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317).

The work was carried out in accordance with the contract concluded between the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan and the Chemical and Metallurgical Institute. J. Abisheva on grants (IRN: AR05131317).

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследована изобарная теплоемкость наноразмерного кобальто-купрато-манганита лантана и калия $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$. Установлено, что данное соединение на кривой зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ при 448 К претерпевает фазовый переход II-рода. С учетом температуры фазового перехода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. По Дебаю с применением уравнений Нернста-Линдемана и Корефа рассчитана стандартная теплоемкость $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$, значение которой удовлетворительно согласовывалась с опытными данными.

Ключевые слова: теплоемкость, фазовый переход, динамическая калориметрия, температура.

The isobaric heat capacity of nano-sized cobalt-cuprate-manganite of lanthanum and potassium $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ was studied by the dynamic calorimetry method in the range of 298,15–673 K. It is established that this compound undergoes a phase transition of type II on the $C_p^\circ \sim f(T)$ curve at 448 K. Taking into account the phase transition temperature, the equations of the temperature dependence of the heat capacity are derived. According to Debye, using the Nernst-

Lindemann and Coref equations, the standard heat capacity $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ was calculated, the value of which was in satisfactory agreement with the experimental data.

Keywords: heat capacity, phase transition, dynamic calorimetry, temperature.

Большие научные перспективы имеют открытие эффектов сверхпроводимости, гигантского и колоссального магнитного сопротивления в купратах и манганитах редкоземельных элементов, допированных оксидами щелочных и щелочноземельных и они явились основами многих фундаментальных и прикладных исследований по синтезу и исследованию физико-химических свойств как купратов и манганитов, так и родственных им ферритов, кобальтитов, никелитов, хромитов и др. [1-4].

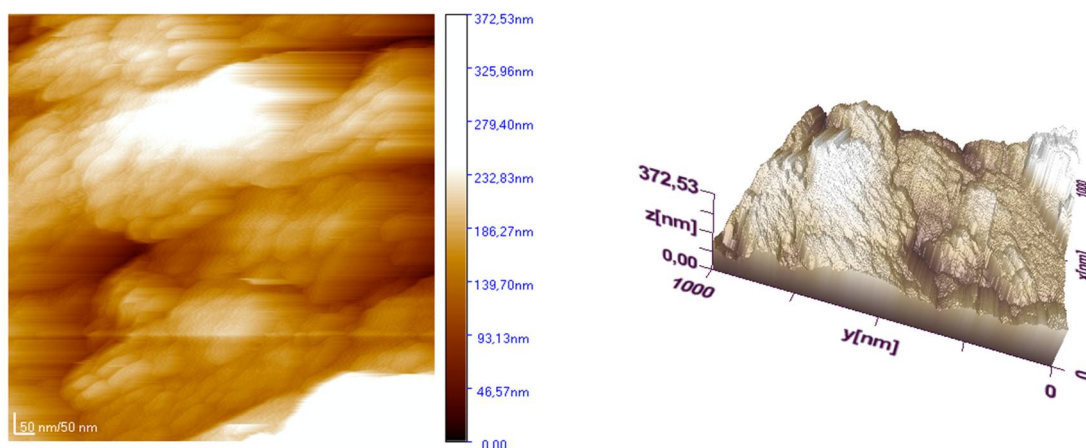
Определенный научный и практический интерес представляет получение и изучение физико-химических свойств соединения в состав, которых входят несколько оксидов переходных 3d-элементов. В связи с этим в данной работе приводятся результаты исследований температурной зависимости теплоемкости нового наноразмерного лантана и калия состава $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$.

Для синтеза по керамической технологии исходными веществами для синтеза кобальто-купрато-манганита состава $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ служили оксиды лантана (III) марки «ос.ч.», кобальта (II), меди (II), марганца (III) и карбоната калия квалификации «ч.д.а.». Предварительно обезвоженные при 400 °С стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Затем они в алундовых тиглях в печи «SNOI» отжигались в интервале 800-1200 °С в течение 20 часов. Через каждые 100 °С смесь охлаждалась, перетиралась и заново нагревалась. Для получения равновесной фазы при низких температурах проводили низкотемпературный отжиг при 400 °С в течение 10 часов.

Для получения наноразмерных (нанокластерных) частиц кобальто-купрато-манганитов измельчение проводили на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «MM301».

Размеры полученных наноразмерных (нанокластерных) частиц кобальто-купрато-манганита определены с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL” (Япония), как сканирующего зондового микроскопа высокого разрешения, который дополнительно включает в себя цифровой процесс обработки сигнала для системы управления, осуществляемый системой полного компьютерного управления прибором с помощью интуитивно понятного графического пользовательского интерфейса.

На рисунке 1 приведены результаты съемки АСМ $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$.



а б
Рис. 1. Атомно-силовые изображение $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$
а–поверхности, б–3D-поверхности

Рентгенофазовый анализ исследуемого кобальто-купрато-манганита проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Индексированием рентгенограммы $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ установлено, что кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $a=14,90\pm 0,02\text{\AA}$, $Z=4$, $V^o=3306,90\pm 0,06\text{\AA}^3$, $V^o_{\text{эл.яч.}}=826,52\pm 0,02\text{\AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=3,68$, $\rho_{\text{тиклн.}}=3,55\pm 0,01\text{ г/см}^3$ [5].

Калориметрическое исследование теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ проводили на калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К.

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического с-калориметра с тепломером. Измерительная схема прибора обеспечивает замер уровня температуры через 25 °С при помощи встроенного в прибор потенциометра постоянного тока и переключателя. Объемный диапазон не менее $1\cdot 10^6\text{ Дж/К}\cdot\text{м}^3$. Время, затрачиваемое на измерение во всем интервале температур, с обработкой экспериментальных данных, составляет не более 2,5 часов. Погрешности измерения на приборе ИТ-С-400 не превышают $\pm 10\%$. В качестве охлаждающего агента использовали жидкий азот.

Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [6, 7]. Для этого было проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

$$K_T = C_{\text{обр.м}} / (\tau_{\text{мм}} - \tau_{\text{м}}^o), \quad (1)$$

где $C_{\text{обр.м}}$ – полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль·К); $\tau_{\text{мм}}$ – среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с; $\tau_{\text{м}}^o$ – среднее значение времени запаздывания в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле:

$$C_{обр.м} = C_m \cdot m_{обр}, \quad (2)$$

где C_m – табличное значение удельной теплоемкости меди, Дж/(моль·К); $m_{обр}$ – масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости вещества вычисляли по формуле:

$$C_{уд.} = K_T / m_0 (\tau_m - \tau_m^0), \quad (3)$$

где K_T – тепловая проводимость тепломера; m_0 – масса исследуемого вещества; τ_m – время запаздывания температуры на тепломере, τ_m^0 – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычисляли значение мольной теплоемкости. При каждой температуре проводилось пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики.

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$) по [8]:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

где n – количество экспериментов, C_i – измеренное значение удельной теплоемкости, \bar{C} – среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Для усредненных значений мольной теплоемкости по [7, 8] вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\dot{\Delta} = \frac{\bar{\delta} \cdot t_p}{\bar{C}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $\dot{\Delta}$ – случайная составляющая погрешности в %, t_p – коэффициент Стьюдента (для $n = 5$, $t_p = 2,75$ при $p = 0,95$ доверительном интервале).

Систематическую составляющую погрешности рассчитывали по формуле:

$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \cdot 100, \quad (6)$$

где Δ_c – систематическая составляющая погрешности в %, C_0 – значение теплоемкости образцовой меры, взятое при температуре, при которой определялась теплоемкость. Определение предела допускаемой погрешности проводили по формуле:

$$\Delta = \Delta_c + \dot{\Delta}. \quad (7)$$

В проводимых нами исследованиях систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. Согласно теории ошибок, если случайная погрешность существенно больше суммы систематической ошибки погрешности шкалы прибора, то точность измерений прибора будет определяться случайной ошибкой [7, 8], то есть вместо

предельной погрешности используется случайная погрешность. О достоверности полученных значений теплоемкости может свидетельствовать тот факт, что опытное значение стандартной теплоемкости арсената натрия Na_3AsO_4 , определенное ранее на этом же калориметре ИТ-С-400 [9] и равное 169,1 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной (170,3 Дж/(моль·К)), приведенной в справочнике [10]. Работа калориметра также проверена определением теплоемкости α - Al_2O_3 . Полученное значение $C_p^0(298,15)$ α - Al_2O_3 , равное 76,0 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной 79,0 Дж/(моль·К) [11]. Эти данные показывают достоверность и корректность полученных результатов.

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величины средних случайных погрешностей.

Ниже в таблице 1 и рисунке 2 приведены результаты калориметрических исследований.

Таблица 1

Удельные ($C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К)) и мольные ($C_p^0 \pm \Delta^0$, Дж/(моль К)) теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta^0$
298,15	0,596±0,014	292±19
323	0,814±0,015	399±21
348	0,867±0,009	425±12
373	0,890±0,017	437±24
398	0,926±0,017	454±23
423	1,050±0,024	515±32
448	1,091±0,011	535±15
473	1,034±0,012	507±16
498	1,045±0,018	512±24
523	1,052±0,020	516±27
548	1,075±0,025	527±35
573	1,110±0,011	545±16
598	1,157±0,010	567±13
623	1,169±0,012	573±16
648	1,186±0,012	582±17
673	1,218±0,022	597±30

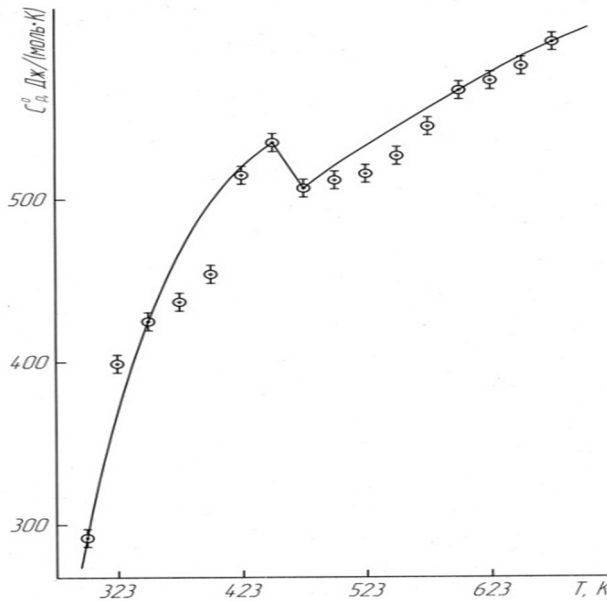


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкость $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$

Как видно из данных таблицы 1 и рисунка 2, исследуемое соединение $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ при 448 К претерпевает фазовый переход II-рода, вероятно, связанный с эффектами Шоттки, изменениями диэлектрической проницаемости, типа проводимости, наличием точек Кюри и Нееля и др. [12].

Обработкой экспериментальных данных с учетом температуры фазового перехода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^\circ = (1173 \pm 51) - (785 \pm 34) \cdot 10^{-3}T - (574,2 \pm 25,0) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298,15-448 \text{ K}) \quad (8)$$

$$C_p^\circ = (1032 \pm 45) - (1109 \pm 48) \cdot 10^{-3}T, \quad (448-473 \text{ K}) \quad (9)$$

$$C_p^\circ = (443 \pm 19) + (279 \pm 13) \cdot 10^{-3}T - (152,1 \pm 6,64) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (473-673 \text{ K}) \quad (10)$$

Стандартную теплоемкость $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ также рассчитывали по Дебаю с использованием T_{nl} (К) и характеристических температур (Q_d , К), значений дебаевских теплоемкостей [C_V , Дж/(моль·К)] элементов, входящих в состав соединения согласно [13]. За T_{nl} (К) соединения взяли предельную температуру, при которой оно находится в твердом состоянии, т.е. 1473 К. Характеристические температуры элементов для $\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$ определяли с использованием формулы Корефа [13]:

$$Q'_d = Q_d \sqrt{T'_{nl} / T_{nl}}, \quad (11)$$

где T'_{nl} и T_{nl} – температуры плавления соответственно соединения и элемента. Далее находим изохорную теплоёмкость элементов с

использованием функции Дебая и суммировали их согласно формулы соединения. Переход от C_V к C_p соединения осуществляли по уравнению Нернста-Линдемана [13]:

$$C_p = C_V + 0.0051 \cdot T \cdot C_p^2 / T_{nl}. \quad (12)$$

При расчете использованы следующие данные [13]:

La ($T_{nl}=1193$ К; $Q_D=135$ К), К ($T_{nl}=336,6$ К; $Q_D=100$ К), Со ($T_{nl}=1765$ К; $Q_D=386$ К), Сu ($T_{nl}=1356$ К; $Q_D=310$ К), Мn ($T_{nl}=1517$ К; $Q_D=303$ К), О₂ ($T_{nl}=54,7$ К; $Q_D=89$ К).

Вычисленное таким образом значение стандартной теплоемкости LaK₂СоCuMnO₆, равное 309,2 Дж/(моль·К), согласуется с его опытным значением [292±19 Дж/(моль·К)] с точностью 5,5 %.

Список литературы:

1. Третьяков Ю. Д., Брылёв О. А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44, № 4. – С. 10–16.
2. Грюнберг П.А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее // Успехи физических наук. 2008. – Т.178. – №12. С. 1349–1358.
7. Ерин Ю. Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химии. 2009. №1. С. 16–22.
8. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – М.: Научный мир, 2017. – 416 с.
9. Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е. Новые наноразмерные (нанокластерные) кобальто-купрато-манганиты лантана и щелочных металлов и их рентгенографическое исследование // Изв. НАН РК. Сер. хим. и техн. 2018. № 3. С. 62–72.
10. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
11. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
12. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
13. Шарипова З.М., Касенов Б.К., Бухарицын В.О. Теплоемкость и термодинамические функции арсенатов натрия в интервале 223-700 К // Журнал физ. химии. 1991. – Т.65. – №5. – С. 1408–1410.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ ФРЕОНОВ НА ЛИНИЯХ НАСЫЩЕНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР

д.т.н., профессор Аругюнов Б.А., Козлов А.В.

МИРЭА – Российский технологический университет

119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78

RELATIONSHIP OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PURE FREONS ON SATURATION LINES DURING LIQUID – VAPOR PHASE TRANSITION

MIREA - Russian Technological University

78, Vernadsky Avenue, 119454, Moscow

Получены аппроксимирующие формулы для расчета приведенных теплоты парообразования, плотности, энтропии в зависимости друг от друга и от приведенной температуры для чистых фреонов метанового ряда. Для выбора масштабов приведения используется принцип минимальности характеристических функций. В качестве переменных при исследовании свойств веществ используются приведенные величины плотности, энтропии и температуры. Показана взаимосвязь разностей этих термодинамических свойств на линии насыщения при фазовом переходе жидкость–пар, что дает возможность расчетным путем определить одни свойства через другие.

Ключевые слова: теплота парообразования, энтропия, плотность, масштаб приведения, фреоны.

Approximating formulas are obtained for calculating the reduced heat of vaporization, density, entropy depending on each other and on the reduced temperature for pure freons of the methane series. To select the scales of reduction, the principle of the minimum of the characteristic functions is used. As variables in the study of the properties of substances, the reduced values of density, entropy and temperature are used. The interrelation between the differences of these thermodynamic properties on the saturation line during the liquid – vapor phase transition is shown, which makes it possible by calculation to determine one property through the others.

Keywords: heat of vaporization, entropy, density, reduction scale, freons.

Построение обобщенных зависимостей в приведенной форме связано с выбором масштабов приведения, которые должны соответствовать устойчивому состоянию [1], где, согласно закону термодинамики, характеристические функции должны иметь минимальное значение.

Исследование фазового перехода из жидкости в пар [2, 3] показало, что в этой области существует температура T_m , при которой свободная энергия процесса перехода принимает минимальное значение, соответствующее устойчивому процессу. Функция свободной энергии выбрана в связи с тем, что ее изменение в процессе перехода жидкости в пар равно обратной величине работы расширения:

$$df = -\int p dv = p(v'' - v') \quad (1)$$

Анализ полученных результатов для чистых фреонов метанового ряда показал, что точкам максимума работы расширения соответствуют значения температуры:

$$T_m \cong 0.76T_k \quad (2)$$

Анализ работы расширения в процессе фазового перехода при $T = \text{const}$ показывает, что при приближении к точке максимума работа расширения сначала увеличивается ($T < T_m$), а затем при $T > T_m$ она начинает убывать.

Характер изменения свободной энергии обратный. Вначале при $T < T_m$ функция Δf достигает минимального значения. Дальнейшее увеличение температуры ($T > T_m$) приводит к увеличению свободной энергии. Таким образом, точка максимума $l(T)$ является фундаментальной, а ее параметры предпочтительны при выборе масштабов для построения обобщенных зависимостей различных свойств веществ в приведенной форме. Это обстоятельство позволяет использовать параметры точки максимума работы расширения в качестве масштаба приведения для свойства исследуемого вещества. В таком случае в качестве масштаба приведения могут быть выбраны разности искомых величин Δh , $\Delta \rho$, Δs на линиях насыщения жидкость-пар при температуре, соответствующей максимуму работы расширения процесса перехода жидкость-пар.

Использование найденных масштабов приведение позволило найти обобщенное уравнение для исследуемых свойств (теплоты парообразования, энтропии) в виде:

$$\frac{\Delta s}{\Delta s_m} = f\left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m}\right) \quad (3)$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_m} = f\left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m}\right) \quad (4)$$

где $\Delta s = s'' - s'$ - разность энтропии при фазовом переходе жидкость-пар при температуре T , кДж/К×кг;

$\Delta s_m = s''_m - s'_m$ - разность энтропии при фазовом переходе жидкость-пар при температуре T_m , кДж/К×кг;

$\Delta h = h'' - h'$ - разность теплот парообразования при фазовом переходе жидкость-пар при температуре T , кДж/кг;

$\Delta h_m = h''_m - h'_m$ - разность теплот парообразования при фазовом переходе жидкость-пар при температуре T_m , кДж/кг;

$\Delta \rho = \rho'' - \rho'$ - разность плотностей при фазовом переходе жидкость-пар при температуре T , кг/м³;

$\Delta \rho_m = \rho''_m - \rho'_m$ - разность плотностей при фазовом переходе жидкость-пар при температуре T_m , кг/м³.

Некоторые свойства фреонов приведены в таблице 1 [4].

Таблица 1

Основные свойства фреонов метанового ряда

Фреон\Свойство	T_k , К	T_m , К	$\Delta \rho_m$, кг/м ³	Δs_m , кДж/К×кг	Δh_m , кДж/кг
R-12	385.12	292.69	1298.8	0.487	142.48
R-22	369.3	280.67	1228.7	0.708	198.83
R-23	299.29	227.46	1271.8	0.903	205.40
R-32	351.26	266.96	1058.2	1.216	324.71

Соотношение (3) позволяет выразить приведенную теплоту парообразования (4) через приведенную энтропию:

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_m} = f\left(\frac{\Delta s}{\Delta s_m}\right) \quad (5)$$

На рисунках 1 и .2 приводятся результаты обработки экспериментальных данных [4] для различных фреонов метанового ряда в виде уравнений (3)-(5).

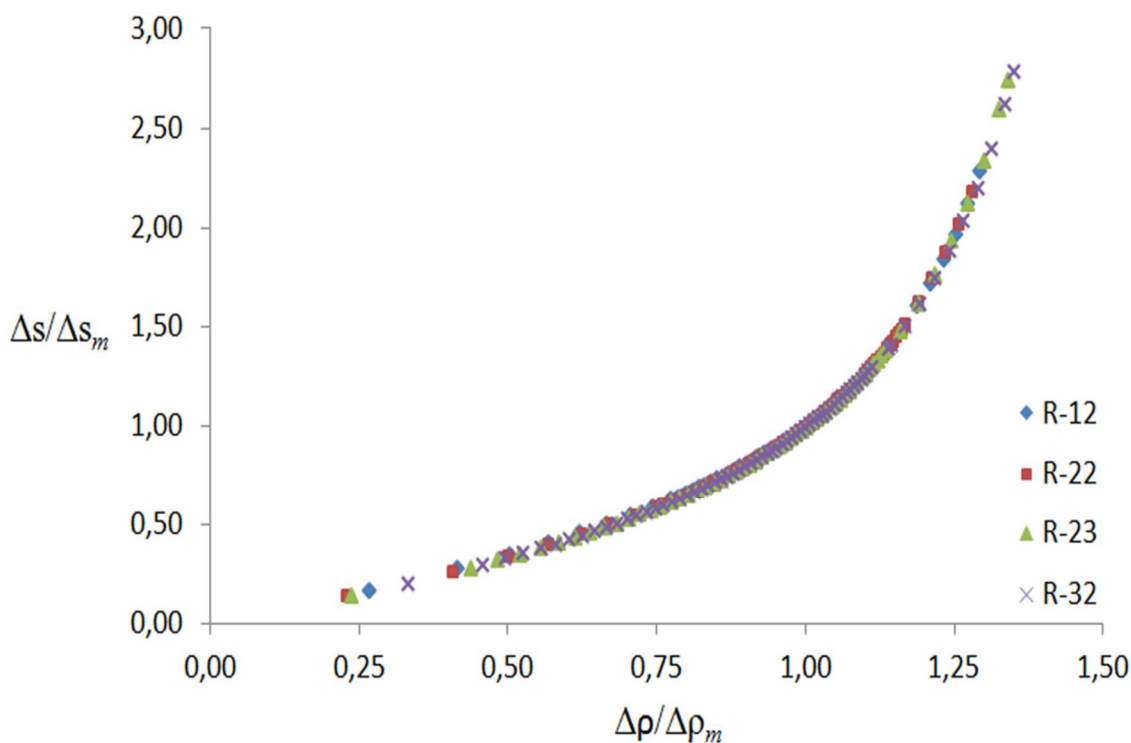


Рис. 1. Зависимость приведенной энтропии от приведенной плотности

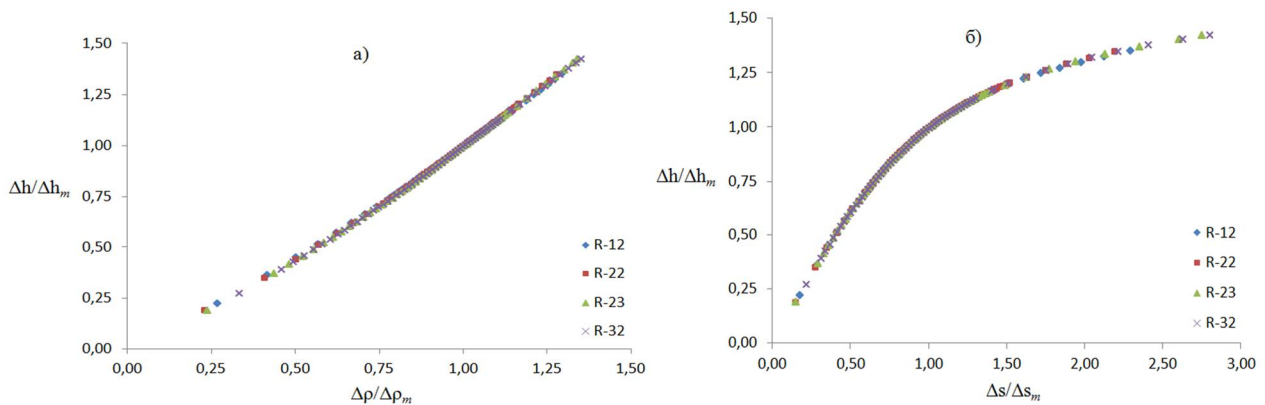


Рис. 2. Зависимость приведенной теплоты парообразования
 а) от приведенной плотности, б) от приведенной энтропии

Расчетные формулы, полученные в результате этой обработки, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Обобщенные уравнения для расчета свойств фреонов R-12, R-22, R-23, R-32

Свойство	Интервал	Уравнение	Достоверность аппроксимации R^2
Приведенная энтропия $\frac{\Delta s}{\Delta s_m}$	$T < T_m$	$= 0.9284 \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{1.396}$	0.986
	$T > T_m$	$= 0.9467 \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{3.264}$	0.985
Приведенная теплота парообразования $\frac{\Delta h}{\Delta h_m}$	$T < T_m$	$= 0.9907 \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{1.158}$	0.998
	$T > T_m$	$= 1.0008 \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{1.195}$	0.999
Приведенная теплота парообразования $\frac{\Delta h}{\Delta h_m}$	$T < T_m$	$= 1.0496 \left(\frac{\Delta s}{\Delta s_m} \right)^{0.820}$	0.992
	$T > T_m$	$= 1.0229 \left(\frac{\Delta s}{\Delta s_m} \right)^{0.360}$	0.985

Анализ уравнений (4) и (5) показывает, что разность исследованного термодинамического свойства можно найти, располагая функциями $\rho'(T), \rho''(T)$ и одним значением искомой величины $\Delta \rho$ при заданной температуре T . Процедура расчета функций $\rho'(T)$ и $\rho''(T)$ известными методами достаточно трудоемка. С практической точки зрения более удобной переменной задачи может быть приведенная температура. Получены формулы зависимости приведенной теплоты парообразования от приведенной температуры:

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m} = f\left[\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right] \quad (6)$$

$$\frac{\Delta s}{\Delta s_m} = f\left[\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right] \quad (7)$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_m} = f\left[\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right] \quad (8)$$

На рисунке 3 приводятся результаты обработки экспериментальных данных [4] в виде уравнений (6)-(8). Расчетные формулы и результаты этой обработки приводятся в табл. 3.

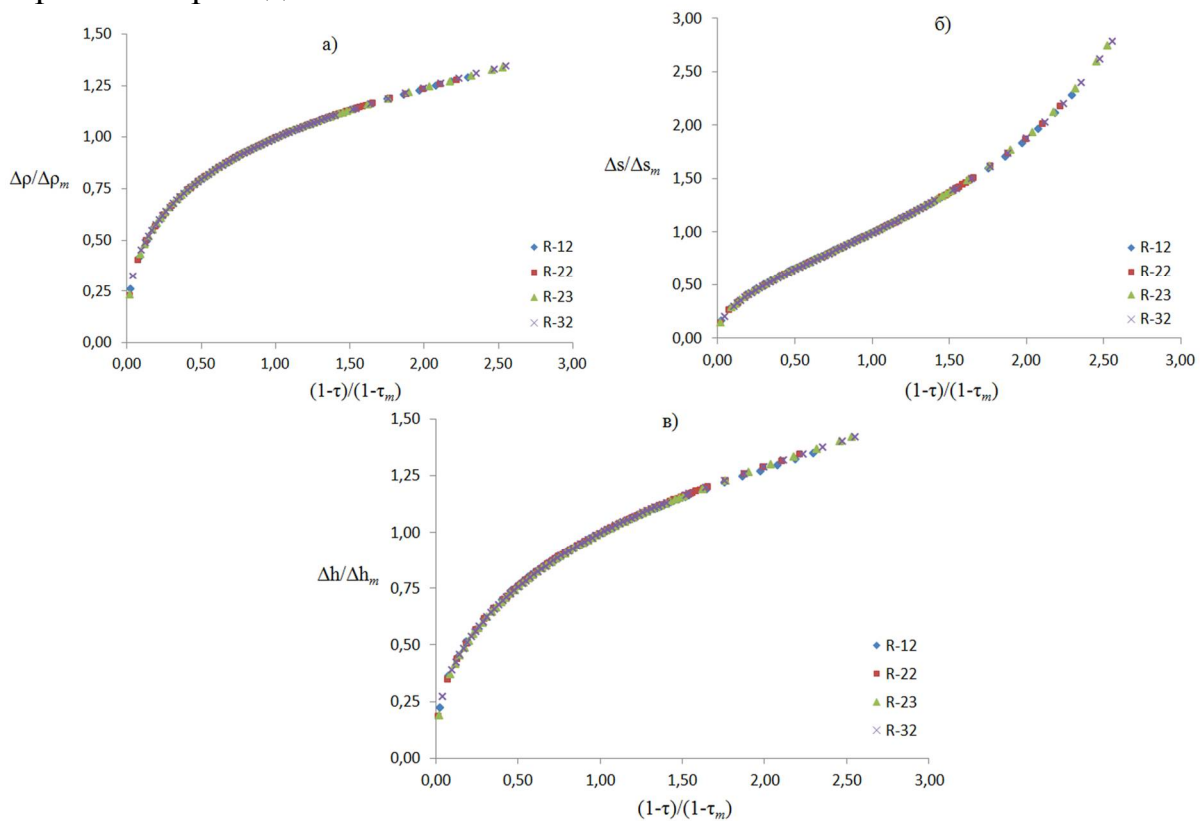


Рис. 3. Зависимость от приведенной температуры:

а) приведенной плотности, б) приведенной энтропии, в) приведенной теплоты парообразования

Таблица 3.

Обобщенные уравнения для расчета свойств фреонов R-12, R-22, R-23, R-32

Свойство	Интервал	Уравнение	Достоверность аппроксимации R ²
Приведенная плотность $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}$	$T < T_m$	$= 1.0089 \left[\frac{1-\tau}{1-\tau_m} \right]^{0.3399}$	0.999
	$T > T_m$	$= 0.999 \left[\frac{1-\tau}{1-\tau_m} \right]^{0.3122}$	0.999

Свойство	Интервал	Уравнение	Достоверность аппроксимации R^2
Приведенная энтропия $\frac{\Delta s}{\Delta s_m}$	$T < T_m$	$= 0.9408 \left[\frac{1 - \tau}{1 - \tau_m} \right]^{0.4757}$	0.990
	$T > T_m$	$= 0.9444 \left[\frac{1 - \tau}{1 - \tau_m} \right]^{1.0172}$	0.980
Приведенная теплота парообразования $\frac{\Delta h}{\Delta h_m}$	$T < T_m$	$= 1.0011 \left[\frac{1 - \tau}{1 - \tau_m} \right]^{0.3939}$	0.999
	$T > T_m$	$= 0.9996 \left[\frac{1 - \tau}{1 - \tau_m} \right]^{0.3731}$	0.999

Выводы

1. Разработан новый метод обобщения обработки экспериментальных данных в приведенной форме, основанный на фундаментальном принципе минимальности термодинамики.

2. Найдены новые масштабы приведения для искомой величин Δh_m , Δs_m , Δp_m , τ_m , которые определены при температуре T_m , соответствующей минимуму свободной энергии процесса фазового перехода жидкость-пар.

3. Получены расчетные формулы для определения теплоты парообразования, энтропии и плотности фреонов метанового ряда.

Список литературы:

1. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия. 1982.
2. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. Термодинамика и свойства веществ. Москва: Изд-во Московского технологического университета. 2016.
3. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. Исследование термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость – пар. Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. №2. С. 37–41.
4. 2009 ASHRAE Handbook — Fundamentals, Chapter 30, Thermophysical Properties of Refrigerants, P. 998.

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КЛЕЕВЫХ ПРОСЛОЕК НА ОСНОВЕ
ДИСПЕРСНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЁВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТОИМПУЛЬСНЫМ
ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

Попов В.М., д.т.н., доцент Дорняк О.Р., Никитин В.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет
имени Г.Ф. Морозова»

394087, Воронежская область, г. Воронеж, ул. Тимирязева, д. 8

**THERMAL CONDUCTIVITY ADHESIVE BASED
DISPERSNONAPOLNENYH LAYERS OF POLYMERIC ADHESIVES,
MODIFIED MAGNETIC PULSE EXPOSURE**

Popov V.M., grand ph.d. Dornyak O.R., Nikitin V.V.

Voronezh State University of Forestry and Technologies
named after G.F. Morozov

8, Timiryazeva Str., 394087, Voronezh

Исследуется влияние импульсного магнитного поля на теплопроводность клеевых прослоек, сформированных на основе дисперснонаполненных полимерных клеев. Установлен эффект повышения коэффициента теплопроводности клеевых прослоек, подвергнутых обработке в магнитоимпульсном поле, с увеличением напряженности магнитного поля, частоты импульсов и дисперсности наполнителя.

Ключевые слова: теплопроводность, клеевые соединения, магнитное поле.

The effect of a pulsed magnetic field on the thermal conductivity of adhesive interlayers formed on the basis of disperfilled polymeric adhesives is investigated. The effect of increasing the thermal conductivity coefficient of adhesive interlayers subjected to processing in a magnetic pulse field with increasing magnetic field strength, pulse frequency and dispersion of the filler has been established.

Keywords: thermal conductivity, adhesive bonding, magnetic field.

В таких областях современной техники как космонавтика, авиация, энергетика, радиоэлектроника, производство систем военного назначения широко применяются клеевые соединения [1, с. 13], [2, с. 368]. Это положение объясняется целым рядом преимуществ клеевых соединений по сравнению с широко применяемыми традиционными видами соединений - сварными, клеевыми, болтовыми, паяными. В связи с резким повышением теплонапряженности элементов конструкций в современных технических

системах к соединениям помимо повышенной прочности часто предъявляются требования их высокой теплопроводности. Современные полимерные клеи обладают низкой теплопроводностью. Их использование приводит к формированию малотеплопроводных клеевых прослоек, что может приводить к перегреву конструкций и другим негативным последствиям.

Для решения проблемы повышения эффективной теплопроводности клеевых прослоек используется технологический прием, в основу которого заложен эффект наполнения полимерной основы клеев металлическими порошками [3, с. 4]. Однако, как показывают результаты исследований [4, с. 48] даже при высокой концентрации вводимого в клей дисперсного наполнителя теплопроводность последнего повышается незначительно, что можно объяснить наличием полимерных прослоек между частицами наполнителя.

Ранее предложен метод повышения теплопроводности полимеров и в частности полимерных прокладок путем воздействия на неотвержденные системы постоянным магнитным полем [5, с. 58]. Обработка дисперснонаполненных прокладок до начала полимеризации клея магнитным полем приводит к формированию цепочечных структур из частиц наполнителя. Это значительно повышает теплопроводность клеевой прослойки. Вместе с тем, как показывает микроструктурный анализ, даже при достаточно высокой напряженности магнитного поля (до $20 \cdot 10^4$ А/м) образовавшиеся конгломераты в виде цепочек из частиц наполнителя нельзя признать монолитными. Если осуществить более интенсивное уплотнение упаковок из частиц наполнителя, то следует ожидать и более значительного повышения теплопроводности клеевой прослойки.

Для реализации данного положения был разработан способ дополнительного энергетического воздействия на расплав полимера (клея) с дисперсным наполнителем в виде металлического порошка ферромагнитной природы. В качестве источника такого воздействия применяется магнитоимпульсное поле. Для создания магнитоимпульсных полей разработана и смонтирована специальная установка [6]. Основным элементом установки для создания постоянного магнитного поля является электромагнитный индуктор в виде двух подвижных башмаков. Электромагнит подключен к специальному блоку питания, от которого на обмотку катушки подается ток силой до 12 А. Напряженность магнитного поля, регулируется величиной подаваемого тока или расстоянием между полюсами электромагнита. Установка позволяет создать магнитное поле напряженностью до $H=30 \cdot 10^4$ А/м. Рабочая ячейка, куда помещается обрабатываемый образец, располагается между полюсами электромагнита. Для создания необходимого теплового режима в зоне рабочей ячейки установлен нагревательный элемент.

Для создания магнитоимпульсных полей в монтажную схему установки включен блок управления длительностью и скважностью импульсов, позволяющих создать поле с индукцией от $3 \cdot 10^4$ А/м. до $30 \cdot 10^4$ А/м и частотой импульсов от 1 до 10 Гц. В качестве исследуемых образцов использовались субстраты в форме пластины из стали марки 20 с клеевыми прослойками толщиной 1 мм, фиксируемыми специальными ограничителями. Клеевая композиция формировалась на основе эпоксидной смолы ЭДП с полиэтиленполиамином (ПЭПА) в качестве отвердителя и железным порошком ПЖВ с приведенным диаметром частиц порядка $\bar{d} = 16 \dots 21$ мкм, а также никелевым порошком ПНК с $\bar{d} = 12 \dots 18$ мкм при их различной концентрации.

Первоначально проводилась магнитоимпульсная обработка образцов в течение 5 минут. Далее образцы подвергались воздействию постоянного магнитного поля в течении 15-20 минут. Затем происходила тепловая обработка образцов в термощкафу в течение суток при температуре 40°C .

Изготовленные образцы исследовались на теплопроводность на стенде, функционирующем в нестационарном режиме, по методу двух температурновременных интервалов [7, с. 141].

Результаты опытов для клеевых прослоек на основе наполненного железным порошком ПВЖ клея, полученные в процессе испытаний, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в магнитоимпульсном поле клеевых прослоек от напряженности поля и периода импульсов при разной концентрации ПЖВ

Концентрация наполнителя, \tilde{N} , % от объема композиции	Частота импульсов, n , Гц	Коэффициент теплопроводности прослойки λ , Вт/м·К при напряженности магнитного поля $H \cdot 10^4$, А/м					
		2	6	10	16	20	24
10	0	0,23	0,35	0,45	0,53	0,59	0,62
20	0	0,32	0,45	0,48	0,56	0,61	0,64
30	0	0,40	0,52	0,55	0,59	0,63	0,66
10	4	0,31	0,41	0,48	0,63	0,68	0,71
20	4	0,38	0,48	0,54	0,68	0,72	0,74
30	4	0,45	0,49	0,61	0,73	0,76	0,79
10	10	0,47	0,56	0,68	0,78	0,81	0,84

Концентрация наполнителя, \tilde{N} , % от объема композиции	Частота импульсов, n , Гц	Коэффициент теплопроводности прослойки λ , Вт/м·К при напряженности магнитного поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
		2	6	10	16	20	24
20	10	0,51	0,64	0,72	0,85	0,91	0,95
30	10	0,54	0,68	0,77	0,90	0,94	0,99

Из данных таблицы 1 видно, что дополнительное воздействие импульса на магнитное поле сопровождается заметным повышением теплопроводности клеевой прослойки. Теплопроводность клеевой прослойки растет как с повышением напряженности магнитного поля, так и с увеличением периода импульсов. Подобный характер формирования теплофизических свойств прослоек можно объяснить более плотной упаковкой образовавшихся цепочек из частиц наполнителя.

Представляет интерес также влияние природы наполнителя на теплопроводность дисперснонаполненных клеевых прослоек, подвергнутых магнитоимпульсному воздействию. В таблице 2 представлены данные, полученные в процессе исследований клеевых прослоек на основе смолы ЭДП с отвердителем ПЭПА с более высокотеплопроводным никелевым порошком марки ПНК.

Таблица 2

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в магнитоимпульсном поле клеевых прослоек на основе смолы ЭДП и наполнителя ПНК от напряженности магнитного поля и периода импульсов при разной концентрации наполнителя

Концентрация наполнителя, \tilde{N} , % от объема композиции	Частота импульсов, n , Гц	Коэффициент теплопроводности прослойки λ , Вт/м·К при напряженности магнитного поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
		2	6	10	16	20	24
10	0	0,26	0,38	0,48	0,55	0,61	0,65
20	0	0,36	0,47	0,51	0,59	0,64	0,68
30	0	0,45	0,55	0,58	0,62	0,67	0,71
10	4	0,33	0,45	0,52	0,67	0,71	0,74
20	4	0,40	0,52	0,56	0,72	0,75	0,78
30	4	0,51	0,56	0,63	0,75	0,79	0,82

Концентрация наполнителя, \tilde{N} , % от объема композиции	Частота импульсов, n , Гц	Коэффициент теплопроводности прослойки λ , Вт/м·К при напряженности магнитного поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
		2	6	10	16	20	24
10	10	0,54	0,59	0,67	0,81	0,83	0,89
20	10	0,57	0,68	0,75	0,88	0,92	0,97
30	10	0,59	0,71	0,78	0,92	0,96	1,06

Данные опытов, представленные в таблице 2, свидетельствуют о большем значении коэффициента эффективной теплопроводности клеевой прослойки с наполнителем ПНК, по сравнению с наполнителем ПЖВ.

Определенный практический интерес представляет вопрос о влиянии дисперсности наполнителя на теплопроводность клеевых прослоек, подвергнутых обработке в магнитоимпульсном поле.

В таблице 3 представлены полученные результаты исследований теплопроводности клеевых прослоек с никелевым наполнителем различной дисперсности.

Таблица 3

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в магнитоимпульсном поле клеевых прослоек с наполнителем ПНК от напряженности поля и периода импульсов при разной дисперсности наполнителя

Концентрация наполнителя, \tilde{N} , % от объема композиции	Частота импульсов, n , Гц	Приведенный диаметр частиц, \bar{d} , мкм	Коэффициент теплопроводности прослойки λ , Вт/м·К при напряженности магнитного поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
			2	6	10	16	20	24
10	4	9,6	0,29	0,37	0,44	0,56	0,6	0,65
20	4	9,6	0,31	0,41	0,46	0,61	0,66	0,71
30	4	9,6	0,36	0,45	0,52	0,64	0,72	0,74
10	4	18,4	0,36	0,43	0,48	0,61	0,64	0,69
20	4	18,4	0,39	0,46	0,49	0,64	0,67	0,72
30	4	18,4	0,41	0,49	0,54	0,68	0,73	0,78
10	10	9,6	0,34	0,41	0,46	0,59	0,64	0,68
20	10	9,6	0,36	0,44	0,51	0,64	0,71	0,75

Концентрация наполнителя, \tilde{N} , % от объема композиции	Частота импульсов, n , Гц	Приведенный диаметр частиц, \bar{d} , мкм	Коэффициент теплопроводности прослойки λ , Вт/м·К при напряженности магнитного поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
			2	6	10	16	20	24
30	10	9,6	0,39	0,49	0,56	0,68	0,75	0,78
10	10	18,4	0,42	0,47	0,54	0,62	0,66	0,71
20	10	18,4	0,44	0,48	0,53	0,65	0,71	0,75
30	10	18,4	0,45	0,53	0,58	0,72	0,76	0,82

Из таблицы 3 следует, что теплопроводность клеевых прослоек растет с увеличением величины приведенного диаметра частиц наполнителя. Этот эффект можно объяснить повышением массы отдельных частиц, приводящей к увеличению плотности упаковки частиц в цепочке.

В заключении можно сделать вывод, что установленные в процессе экспериментальных исследований особенности преобразований в клеевых прослойках с металлическими наполнителями подвергнутых воздействию магнитоимпульсных полей позволяют осуществлять направленное повышение их эквивалентной теплопроводности. Предлагаемая технология может найти применение в различных областях техники.

Список литературы:

1. Кейгл Ч. Клеевые соединения. М.: Мир, 1968. – 295 с.
2. Вильнав Ж.Ж. Клеевые соединения. М.: Техносфера. 2007. – 381 с.
3. Айбиндер С.В., Андреева Н.Г. Влияние наполнителей на теплофизические, механические и антифрикционные свойства полимеров. // Известия АН Лат. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1983. № 5. С. 3–18.
4. Попов В.М. Теплообмен через соединения на клеях. М.: Энергия, 1974. – 340 с.
5. Попов В.М., Новиков А.П. Теплопроводность магнитообработанных тонкослойных полимерных материалов. // Инженерно-физический журнал. 2008. Т. 81. № 3. С. 583–587.
6. Патент № 2328788 МПК H01F13/00. Устройство для намагничивания. В.М. Попов, А.В. Иванов, В.С. Мурзин, А.П. Новиков, В.В. Шестакова, А.В. Латынин. Заявит. и патентобл. ВГЛТА. № 2007115746/09. Заявл. 25.04.2007. Оpubл. 10.07.2008. Бюл. № 19. – 14 с.
7. Волькенштейн Н.С., Медведев Н.Н. Определение теплопроводности весьма тонких слоев материалов. // Сб. «Тепломассоперенос» Минск, 1968. Т.7. С. 141–143.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА МОНИТОРИНГА ОСНОВАНИЯ ПЛОТИНЫ НА ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ПОРОДАХ

**Давлатшоев С.К.¹, д.т.н., профессор Кобулиев З.В.¹,
д.т.н., профессор Сафаров М.М.²**

¹Института водных проблем, гидроэнергетики и экологии АН РТ
734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айна, д. 14А,

²Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе
734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Бохтар, д. 35/1

¹ salomatda@list.ru; ² kobuliev@mail.ru; ³ mahmad1@list.ru

MEASUREMENTS OF THE RANGE OF CHANGE OF THE TEMPERATURE FIELD IN TIME IN FOUNDATION OF THE DAM OF THE ROGU HYDROELECTRIC STATION

**Davlatshoev S.K.¹, grand ph.d., professor Kobuliev Z.V.¹,
grand ph.d., professor Safarov M.M.²**

¹ Institute of Water Problems, Hydropower and Ecology of the Academy of Sciences
of the Republic of Tajikistan

14A, Ayni str., Dushanbe, Republic of Tajikistan

² Dushanbe branch of Lomonosov Moscow State University
35/1, str. Bohtar, 734003, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Основная концепция системы мониторинга, которая рассматривается в рамках настоящей работы, включает защиту основания плотины, как гаранта безаварийной её работы в целом. Мониторинг основания плотины на растворимых породах представляет собой систему регулярных наблюдений, позволяющую выявить отклонения в эксплуатационном режиме основания и принять меры, предотвращающие отрицательные последствия произошедших изменений. Целью мониторинга является осуществление контроля и управления всеми элементами системы пласта соли и обеспечение его надежной защитой от растворения. Важной задачей в системе мониторинга является то что, накопление и обработка информации должны быть автоматизированы и переведены на телеметрический способ осуществления сбора, обработки и анализа информации.

Ключевые слова: мониторинг, минерализация, кондуктометрия.

The basic concept of the monitoring system, which is considered in the framework of this work, includes the protection of the dam foundation as a guarantor of its trouble-free operation in general. Monitoring of the base of the dam on soluble rocks is a system of regular observations, which allows to detect deviations in the operational mode of the base and take measures to prevent the negative consequences of the changes that have occurred. The purpose of monitoring is to monitor and control all elements of the salt reservoir system and ensure its reliable protection against dissolution. An important task in the monitoring system is that, the accumulation and processing of information should be automated and transferred to the telemetric method of collecting, processing and analyzing information.

Keywords: monitoring, mineralization, conductometry.

Возрастание масштабов строительства гидротехнических сооружений приводит к необходимости освоения территорий неблагоприятных в инженерно-геологическом отношении, в том числе при наличии в разрезе растворимых пород, таких как известняки, гипс, ангидрид, каменная соль. Особое внимание к вопросам надежности оснований инженерных объектов в таких условиях требуется при строительстве гидроузлов. Возведение водоподпорных сооружений (плотины) и создания водохранилищ может привести к изменению гидродинамического и гидрогеохимического режима, появлению в массиве пресных вод, способных растворять породы. Возникает условие для изменения гидрогеохимического режима, развития или интенсификации карста. Интенсификация карста приводит к увеличению трещиноватости пород в основании плотины, вследствие тектонической разгрузки пород и фильтрационных деформаций.

Безопасность эксплуатации плотин на растворимых породах во многом определяет обоснованный выбор мероприятий по защите пород от растворения, контроль за их работой, а также организацию наблюдений за развитием физико-химических процессов в основании плотины. Режимные гидродинамические и гидрогеохимические наблюдения, позволяют проследить техногенные изменения в основании плотины.

Известные в мировой практике аварии гидросооружений произошли в результате карстования пород основания, и зачастую связаны с некачественными изысканиями и мониторингом, не позволившим выявить карстующую породу, или с отсутствием противосуффозионных мероприятий.

При составлении прогноза фильтрационного режима в основании сооружений особое внимание уделяют исследованию взаимодействия фильтрационных вод из водохранилища с подземными минерализованными водами и с соленосными породами основания.

Взаимодействия фильтрационного потока с подземными минерализованными водами и соленосными породами оснований характеризуется конвективно-диффузионным отжатием минерализованных вод, растворением оголовка солевого пласта, частичный солеперенос фильтрационным потоком, и гравитационной конвекции (переотложение) солевой составляющей.

По степени растворимости в воде простые соли, наиболее часто встречающиеся в грунтах, подразделяют на легко-, средне- и труднорастворимые. К легкорастворимым солям относят: NaCl , MgCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 . Растворимость их в воде составляет при 20°C в пределах 160 – 430 г/л. Среднерастворимыми являются $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 ; труднорастворимыми – карбонаты кальция CaCO_3 и магния MgCO_3 . Процесс растворения зависит от свойств растворов: минерализации, химического состава и концентрации иона водорода (pH). Высокая растворимость поваренной соли ($\text{NaCl} = 360$ г/л) может быть значительно понижена присутствием солей CaCl_2 и Na_2SO_4 .

Растворение соленосных пород может интенсифицироваться процессом миграции растворённых солей под действием фильтрации – выщелачиванием. Процесс выщелачивания сопровождается изменением водо- или рассолопроницаемости соленосной породы, которая зависит от таких факторов как [1, с. 130]:

- исходный минералогический состав и структурно-текстурное сложение пород основания,
- физико-химическое состояние подземных вод (минералогический состав, плотность, вязкость, температура, валентность катионов, концентрация водородных ионов, коэффициент диффузии солей в растворах пористо-трещиноватой среды),
- скорость фильтрации,
- напряжённое состояние массива.

Наиболее сложно прогнозировать влияние на выщелачивание физико-химического состояния подземных вод. Это обусловлено не только многофакторной зависимостью его, но и недостаточной изученностью вопроса о формах нахождения химических элементов в растворах, т.е. химически связанными или физически свободными в виде отдельных ионов. В породе при взаимодействии с водой одновременно может происходить растворение, окисление, гидратация, замещение и гидролиз.

Высокоминерализованные подземные воды, обладая большой вязкостью, имеют разную фильтрационную способность. Так, проницаемость пород для раствора CaCl_2 больше, чем для NaCl при одинаковой их концентрации. Оба раствора обладают большей фильтрационной способностью, чем дистиллированная вода. Это обусловлено тем, что хлоридные растворы

оказывают разрушающее действие на структуру связанной воды в породе, вызывая её переход в свободный объём и увеличение тем самым эффективной пористости породы.

Основным параметром солепереноса является коэффициент конвективной или фильтрационной диффузии, т.к. скорость выщелачивания зависит от скорости фильтрации. Лабораторными исследованиями установлено, что при ламинарной фильтрации скорость перемещения растворенного вещества примерно в 40 раз меньше скорости фильтрации, а при турбулентной фильтрации скорость перемещения растворённого вещества получается близкой к скорости фильтрации.

При повышении уровня воды в водохранилище происходит увеличение фильтрационных потоков к основанию плотины. Пресная вода в зависимости от действующего напора (гидростатического давлен) проникает по имеющим трещинам, достигая высокоминерализованных вод, защищающий пласт соли, изменяет концентрацию подземных минерализованных вод по глубине. Дальше под действием фильтрационных потоков отжатая часть минерализованных вод переносится дальше от солевого пласта. Происходит изменения гидрогеохимического режима в основании плотины.

В системе мониторинга решаются задачи как узкой детализации, так и задачи, требующие принятия «глобальных» решений, меняющих целые звенья в системе защиты основания. В связи с этим, система мониторинга должна быть всесторонней, унифицированной и гибкой, удовлетворяющей потребности всех уровней системы управления [2, с. 27].

Основными задачами, которые решаются мониторингом, являются:

- контроль за гидрогеохимическим режимом в основании плотины;
- организация наблюдений за работой системы защиты основания;
- обнаружение причины отключений от заданного режима;
- оценка наблюдаемых отклонений в основании во время строительства, в эксплуатационном периоде и управлении техногенными процессами;
- прогноз развития возникающих ситуаций и выбор оптимального варианта, исключающего отрицательные последствия нарушений заданного режима.

Осуществление мониторинга требует наличия детальной информации об особенностях гидрогеохимического режима в основании плотины во время строительства, в нормальном эксплуатационном режиме и выработке критериальных значений этих параметров.

Если результаты работы наблюдательной сети свидетельствуют о возникновении новой ситуации, решение по которой отсутствует, то это влечет за собой необходимость специальных обследований и внесения дополнительных данных в систему мониторинга.

Система мониторинга основания плотины является автономной составной частью общего мониторинга, принципиальная схема которого представлена на рисунке 1.

Одной из центральных проблем организации мониторинга является установление связи между наблюдаемыми отклонениями в работе системы защиты основания и их последствиями для обеспечения защиты в случае выщелачивания растворимых пород.

В соответствии с этим, мониторинг состоит из двух частей:

- система контроля – наблюдение за тем, «что происходит»;
- система реагирования – накопление информации, поступающей из системы контроля; анализ информативных данных; выбор необходимого набора действий из имеющейся библиотеки решений и передача соответствующей команды на пульт управления системой защиты основания; передача аналитических сводок на второй уровень системы реагирования.



Рис. 1. Общая схема системы мониторинга основания плотины

Для обеспечения бесперебойной работы системы мониторинга необходимо предусмотреть группы управления мониторингом:

- группа управления контролирующей его частью;
- группа управления системой реагирования.

Для эффективной работы всей системы мониторинга большое значение имеет создание функциональной модели мониторинга и планирование всей технологической цепочки от получения информации до принятия решения. Недостаточная проработка какого-либо звена этой цепочки неизбежно

приведет к резкому снижению ценности всей получаемой от мониторинга информации. Проектирование системы мониторинга защиты пласта соли включает пять этапов:

1. Определение задач системы мониторинга и требований к информации, необходимой для их выполнения; на этом этапе проектирования должны быть выбраны основные статистические методы обработки данных, т.к. от них зависит в значительной степени частота и сроки наблюдений, а также требования к точности получаемых значений.

2. Создание организационной структуры сети наблюдений и разработка принципов их проведения. Это основной и наиболее сложный этап, на котором с учетом поставленных задач определяется основная структура наблюдательной сети.

На этом же этапе решается вопрос о целесообразности и масштабах использования автоматизированных, дистанционных и других подсистем мониторинга системы защиты основания. На втором этапе разрабатываются, также, методические рекомендации и руководства по: выбору мест расположения пунктов контроля, их категории в зависимости от важности объекта и его состояния; определению расположения наблюдательных створов и т. д.; составлению программ наблюдений (какие показатели, в какие сроки и с какой частотой наблюдать). Выдаются рекомендации по соотношению физических и химических показателей для типичных ситуаций и организации системы контроля. При этом, предполагается, что имеются стандартные руководства отбору, консервации проб и их химическому анализу, а при необходимости они дорабатываются или составляются вновь.

3. Построение сети мониторинга. На этом этапе уточняется соотношение видов наблюдательных сетей; устанавливаются места расположения пунктов сбора информации. При наличии автоматизированных и дистанционных систем уточняется программа их работ.

4. Разработка системы получения данных и представления их потребителям. На этом этапе определяются особенности иерархической структуры получения и сбора информации; планируется разработка банка данных, определяются виды и условия информационных услуг, выполняемых с их помощью; дается детальная характеристика основных информационных форм (отчет, обзор, справка, команда); предусматривается, также система контроля точности и правильности данных на всех этапах работ.

5. Создание системы проверки полученной информации на соответствие исходным требованиям и пересмотр, при необходимости, системы мониторинга.

Анализ функционирования существующих систем мониторингов показывает, что в ряде случаев, когда система мониторинга строилась без специальных исследований, позволяющих уточнить и откорректировать

критериальные значения измеряемых параметров, эффективность мониторинга существенно понижается.

Вместе с тем, следует иметь ввиду, что какие бы мероприятия не разрабатывались по мониторингу, всегда надо учитывать возможность возникновения непрогнозируемых ситуаций и предусматривать предупредительные меры, лежащие за пределами системы мониторинга.

Рекомендуемая архитектура мониторинга должна быть в дальнейшем оптимизирована в отношении количества первичной информации, поступающей из контролируемой среды, и приведена в соответствие с разрешающей способностью измерительной аппаратуры.

Кроме того по мере освоения системы мониторинга накопление и обработка информации должна быть автоматизированы или переведены на телеметрический способ осуществления сбора, обработки и анализа информации. Пример такого построения системы мониторинга приведён на рисунке 2.

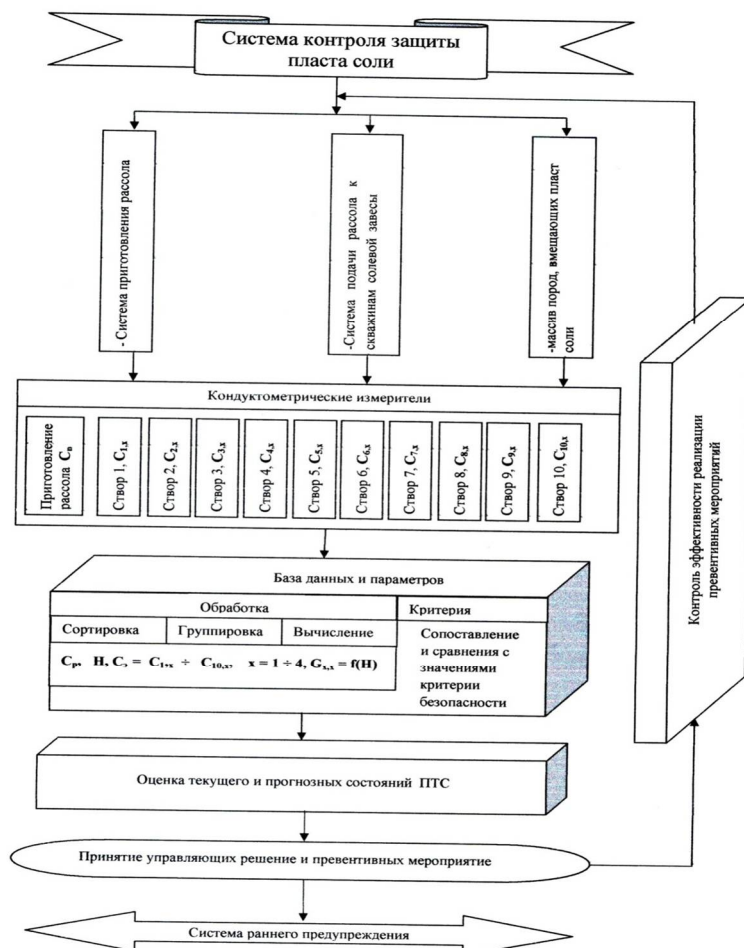


Рис. 2. Принципиальная схема архитектуры системы мониторинга гидрогеохимического режима

Информация с автоматических измерительных устройств, установленных на пункте измерения, по телеметрическим каналам поступает в центр мониторинга, который осуществляет накопление, классификацию, оценку информации и обеспечивает подачу предупредительных сигналов на пульт управления системой обеспечения гидрогеохимического режима. Такая организация мониторинга даёт возможность осуществлять всесторонний контроль накопленных данных и проводить перспективное планирование мероприятий, направленных на сохранение заданного режима эксплуатации системы.

По проведенному обследованию основания будущей плотины Рогунской ГЭС оценены изменения гидрогеохимической обстановки во времени и взаимодействии фильтрационного потока с подземными водами, соленосными породами и предложена автоматизированная система мониторинга защиты основания плотины.

Оценка гидрогеохимического состояния вблизи пласта соли производится путём сопоставления наблюдаемых в натуре величин с их критериальными значениями. Численное значение критериальных величин в значительной мере зависит от методики измерения и технологических параметров применяемой контрольно - измерительной аппаратуры. Для условий, имеющих место в основании Рогунского гидроузла, контроль за гидрогеохимическим состоянием вблизи пласта соли и эффективностью работы системы защитных мероприятий обеспечивается созданием сети наблюдательных скважин, в которых ведётся систематическое измерение напоров и периодический контроль химического состава подземных вод.

Основной задачей натурных наблюдений является установление момента начала выноса продуктов растворения из защищаемого пласта; установление границ области, затронутой процессом растворения.

Количественные показатели, характеризующие начало процесса химической суффозии в данной точке, представляют собой критериальные значения наблюдаемого параметра.

Контрольно - измерительные приборы размещаются в наиболее характерных точках защищаемого комплекса. На количество наблюдательных точек, необходимое для получения наиболее полной и достоверной картины изменения фильтрационных и гидрохимических параметров вблизи пласта соли, оказывают существенное влияние такие свойства пород, как расстояние между трещинами в породе и их раскрытие.

Как показали результаты инженерно - геологических изысканий и полевых опытных работ, контактирующие с пластом соли породы представлены очень плотными загипсованными аргиллитами. Гидравлическая связь между опытными скважинами осуществляется по редким трещинам с малым раскрытием. Об этом свидетельствует тот факт, что при проведении

опытных нагнетаний в межскважинном пространстве наблюдались зоны, в которые давление нагнетания не передавалось. Вместе с тем наблюдались точки, передача давления в которые осуществлялась почти мгновенно. Малые значения удельных водопоглощений (<0.01 л/мин) являются подтверждением того, что трещины в массиве имеют малое раскрытие. В этих условиях, когда гидравлическая связь в массиве осуществляется по отдельным довольно редко расположенным трещинам, наиболее целесообразным было бы размещение измерительных приборов в точках, имеющих гидравлическую связь с солевым экраном и гидравлической завесой. Однако трещины в массиве имеют самые различные очертания, и заранее предусмотреть место пересечения ствола скважины с определенной трещиной не представляется возможным. Поэтому для условий основания Рогунской плотины рекомендуется равномерная сеть расстановки контрольно - измерительной аппаратуры. При этом не исключается возможность некоторой корректировки расположения приборов по месту.

Установившейся гидрогеохимический режим после стабилизации процесса отжата природные грунтовые воды фильтрационным потоком граница раздела пресных и соленых вод устанавливается, как это показано условно на рисунке 3.

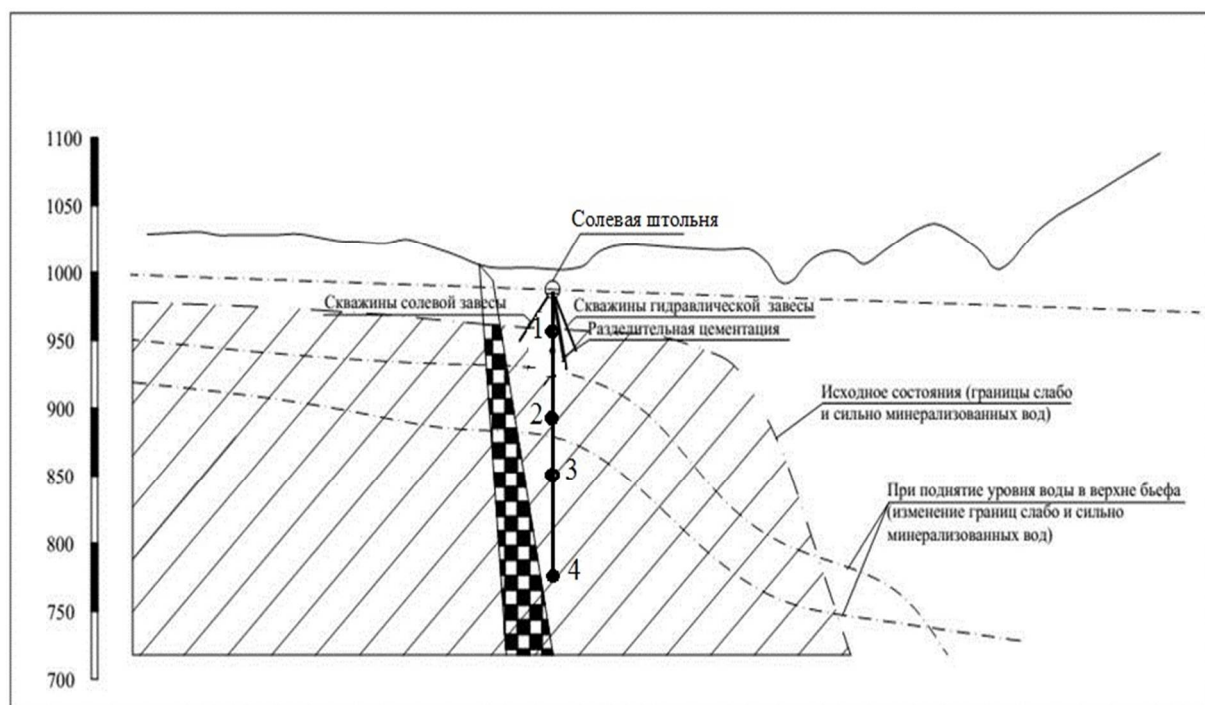


Рис. 3. Изменения границы уровня слабо и сильно минерализованных вод

Кондуктометрические измерители [3, с. 47], устанавливаемые в 10 створах и 4-х уровнях по глубине из солевой штольни, для измерения уровня минерализации, определяет изменения установившегося границы слабо

и сильно минерализованных вод в зависимости от действующего напора на верхнем бьефе.

Учитывая инженерно-геологические особенности (гидрогеохимические условия вокруг солевого пласта, физико-механические и фильтрационные характеристики вмещающих пород, отжатие, перенос солевой составляющей и переотложение минерализованных вод фильтрационными потоками пресных вод) в створе Рогунской ГЭС [4, с. 362], предлагается следующая схема размещения кондуктометрических измерений за пластом соли из солевой штольни (рис. 4).

Информация с автоматических измерительных устройств ($C_{i,j}$, где $i = 1 \div 12$, $j = 1 \div 4$), установленных на пункте измерения, по телеметрическим каналам (блок 1-12) поступает в центр мониторинга (через блок 13), который осуществляет накопление, классификацию, оценку информации и обеспечивает подачу предупредительных сигналов на пульт управления системой защиты соли.

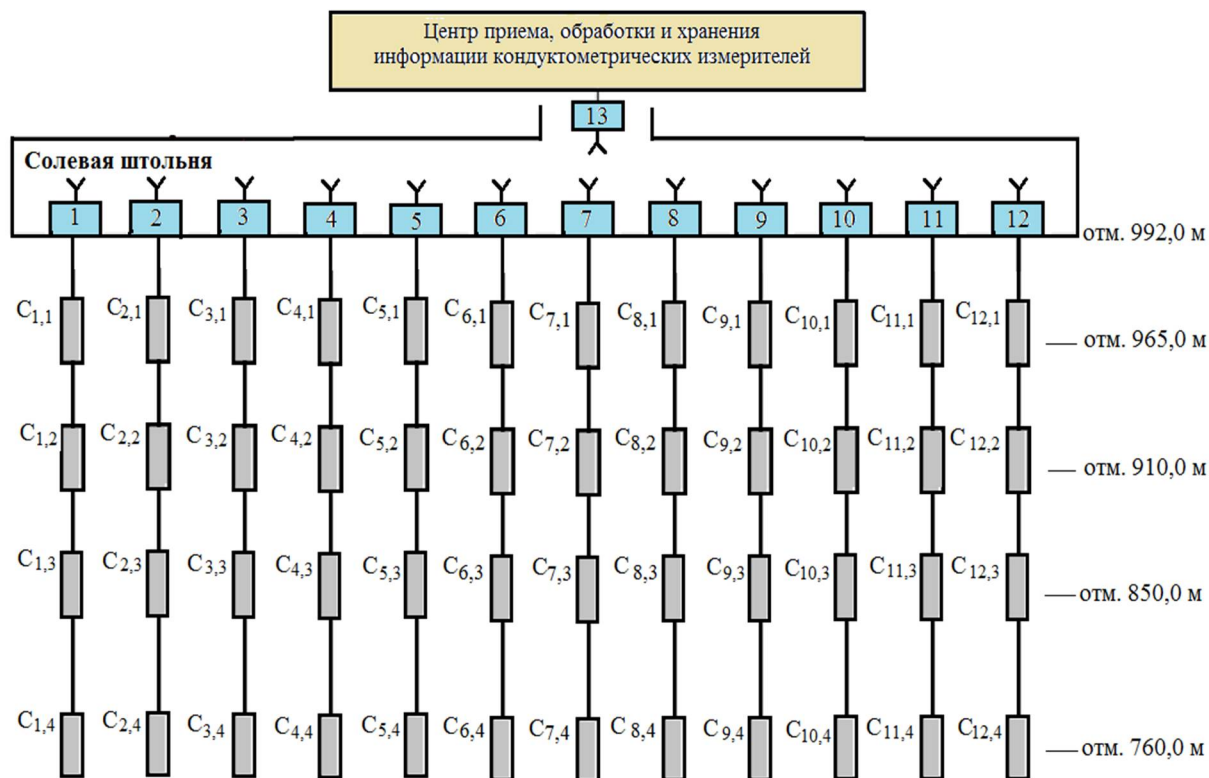


Рис. 4. Схема расположения кондуктометрических измерителей за пластом соли

При поднятие уровня воды в водохранилище происходит изменения гидрогеохимического режима в основание плотины в следствием гидростатического давления. Под действием фильтрационных потоков граница слабо - и сильноминерализованных подземных вод опускается вниз. В этих условиях приборы, установленные для измерения концентрации

рассола в пределах солевого экрана, должны иметь показания, удовлетворяющие условию: $C_3 = C_n$, где C_3 – концентрация рассола в экранирующем слое; C_n – насыщенная концентрация рассола, подаваемого в скважины солевого экрана.

Возрастание C_3 до величин, значительно превышающих C_n , свидетельствует о отсутствие в этом месте очага растворения соляной толщи, а снижение C_3 до значений $C_3 < C_n$ говорит об отсутствии сплошности солевого экрана и просачивании пресных вод в сторону пласта соли.

Кондуктометрические измерители концентрации, устанавливаемые между солевым экраном и гидравлической завесой, контролируют взаимосвязь между этими элементами защитного комплекса и указывают положение границы раздела пресных и солёных вод. Диапазон измеряемых величин для этой группы приборов находится в пределах от $C = 0$ до $C = C_n = 310$ г/л.

Предложенная система мониторинга на основании матрицы расположения кондуктометрических измерителей позволяет определить концентрации диффундирующего вещества в заданной точке в любой момент времени.

С каждого кондуктометрического датчика по телеметрическим каналам в центр обработки информации поступает значение концентрации $C_{i,j}$. Алгоритм опроса датчиков кондуктометрических измерителей, формирование массива данных и (наблюдения за выщелачиванием солевого пласта пресным фильтрационным потоком) приведён на рис. 5 (а, б).

Изменения гидрогеохимического режима в зависимости от изменения гидростатического давления определяется следующим образом:

– определение среднего значения фонового гидрогеохимического режима в основании плотины по каждому створу, когда река течёт по руслу в зимнее время ($H = 0$ условно) следующим образом:

$$C_{\Phi_i} = \frac{\sum_{j=1}^4 C_{i,j}}{4}, \quad (1)$$

– определение среднего значения концентрации текущего гидрогеохимического режима в основании плотины по каждому створу, когда река течёт по руслу в летнее время ($H > 0$ условно) следующим образом:

$$C_{\Gamma_i} = \frac{\sum_{j=1}^4 C_{i,j}}{4}, \quad (2)$$

– вычисление разницы между выражениями (1) и (2):

$$\Delta C_i = C_{\Phi_i} - C_{\Gamma_i}, \quad (3)$$

Изменение гидрогеохимического режима по створам наблюдения в процентном отношении определяют по следующему выражению:

$$G_c = \frac{\Delta C_i}{C_{\Phi_i}} 100\% \quad (4)$$

Дальше рассматривают алгоритм выщелачивания солевого пласта пресным фильтрационным потоком.

Лабораторными исследованиями на стадии проектирования Рогунской ГЭС выявлено, что если степень минерализации солевого экрана меньше 100 г/л то есть вероятность просачивание пресных вод в сторону солевого пласта. Эта в конечном счете приведет к процессу выщелачивание солевого пласта.

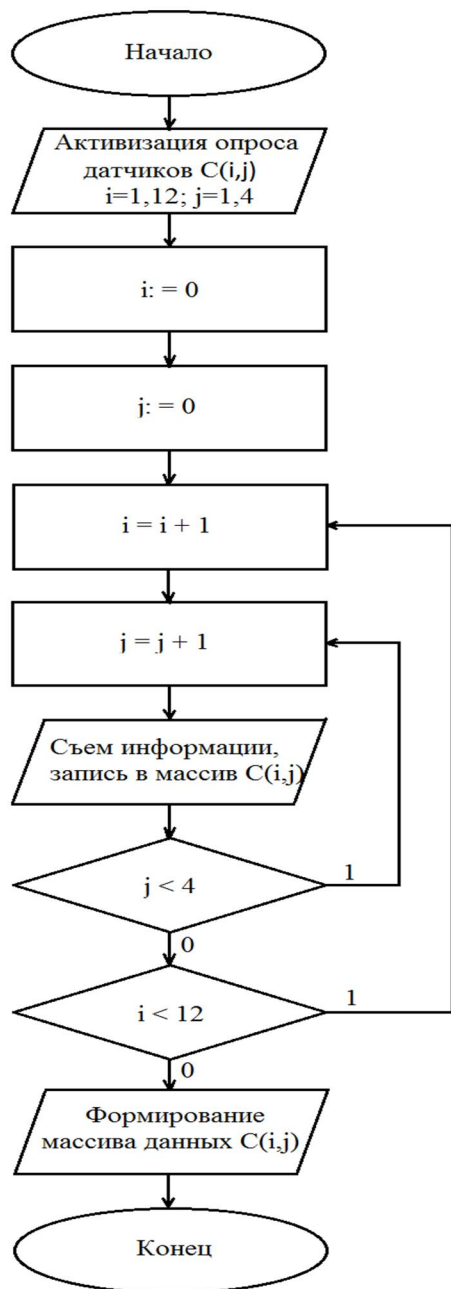


Рис. 5. Алгоритм опроса кондуктометрических датчиков

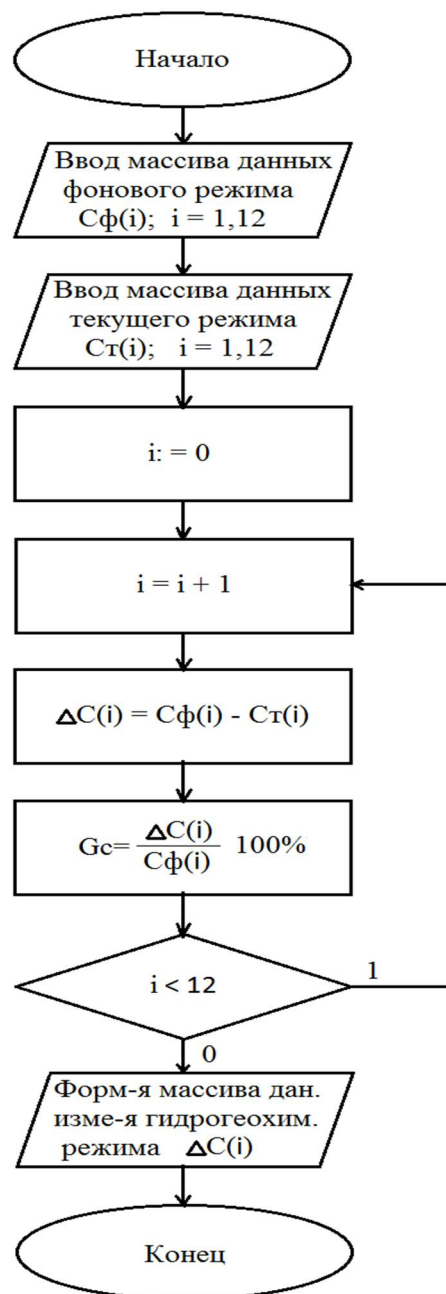


Рис. 6. Алгоритм определения изменения гидрогеохимического режима

В алгоритме наблюдения за выщелачиванием солевого пласта пресным фильтрационным потоком заложена сравнения с критериальными параметрами определенными исследованиями на стадии проекта. Если $C_{i,j} < C_k$ (где $C_k = 100$ г/л), то пласт соли находится под угрозой выщелачивания. В противном случае пласт соль окружён минерализованными водами и защищён от выщелачивания.

Результаты работы алгоритма заключается в составление бинарной матрицы угроза выщелачивание солевого пласта, по которому можно оперативно реагировать и предпринимать соответствующие мероприятия по ликвидации аварийных ситуации.

Погрешность в измерении контролируемых величин $C_{i,j}$ и неизбежный разброс данных, получаемых при определении параметров в плотных трещиноватых породах, приводит к необходимости назначения допустимых отклонений от критериальных значений. Согласно утверждённому проекту Рогунской ГЭС допустимые отклонения: при определении минерализации рассола и напоров вблизи пласта соли равны $\pm 10\%$ и при определении минерализации приготавливаемого рассола на растворном узле $\pm 3\%$ от измеряемой величины.

Список литературы:

1. Давлатшоев С.К. Оценка взаимодействия фильтрационного потока на гидрогеохимический режим основания плотины кондуктометрическим методом. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, Душанбе, "Сино", №1/3, 2017. С. 129–134.

2. Давлатшоев С.К., Сафаров М.М. Автоматизированная система мониторинга гидрогеохимического режима в основании плотины. В сборнике: энергосбережение и эффективность в технических системах. Материалы V Международной научно – технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов. 2018. С. 26–29.

3. Давлатшоев С.К., Сафаров М.М. Кондуктометрический способ и аппаратура измерения уровня минерализации в пьезометрических сетях. Вестник технологического университета, Казань, №18, Т. 20, 2017. С. 45–52.

4. Сафаров М.М., Давлатшоев С.К. Исследование концентрации подземных вод экспресс – кондуктометрическим методом. В сборнике: энергосбережение и эффективность в технических системах. Материалы V Международной научно – технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов. 2018. С. 362–362.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА В ОСНОВАНИИ ПЛОТИНЫ НА ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ПОРОДАХ

**Давлатшоев С.К.¹, д.т.н., профессор Кобулиев З.В.¹,
д.т.н., профессор Сафаров М.М.²**

¹Института водных проблем, гидроэнергетики и экологии АН РТ
734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, д. 14А,

²Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе
734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Бохтар, д. 35/1

¹salomatda@list.ru; ²kobuliev@mail.ru; ³mahmad1@list.ru

MEASUREMENTS OF THE RANGE OF CHANGE OF THE TEMPERATURE FIELD IN TIME IN FOUNDATION OF THE DAM OF THE ROGU HYDROELECTRIC STATION

**Davlatshoev S.K.¹, grand ph.d., professor Kobuliev Z.V.¹,
grand ph.d., professor Safarov M.M.²**

¹Institute of Water Problems, Hydropower and Ecology of the Academy of Sciences
of the Republic of Tajikistan

14A, Ayni str., Dushanbe, Republic of Tajikistan

²Dushanbe branch of Lomonosov Moscow State University
35/1, str. Bohtar, 734003, Dushanbe, Republic of Tajikistan

В статье рассматриваются разработка метода и прибора кондуктометрического измерения и результаты исследования изменения гидрогеохимического режима в створе основания плотины Рогунской ГЭС методом кондуктометрического анализа в зависимости от изменения уровня воды в реке Вахш. Полученные результаты подтверждает явления конвективно - диффузионного отжатия подземных минерализованных вод пресными фильтрационными потоками и перенос солевой составляющей по пути фильтрации в следствии гидростатического давления. Создана система мониторинга изменения гидрогеохимического режима в основании плотины, позволяющая в реальном масштабе времени следить за явлением конвективно - диффузионного отжатия подземных минерализованных вод.

Ключевые слова: кондуктометр, минерализация, система мониторинга.

The article discusses the development of a method and a device for conductometric measurement and the results of a study of changes in the hydrogeochemical regime at the base of the Rogun dam base using the method of conductometric analysis depending on changes in the water level in the Vakhsh River. The obtained results confirm the phenomena of convective - diffusion squeezing of ground mineralized water by fresh filtration flows and the transfer of the salt component along the filtration path as a result of hydrostatic pressure. A system has been created for monitoring changes in the hydrogeochemical regime at the base of the dam, which allows monitoring in real time the phenomenon of convective - diffusion release of ground mineralized water.

Keywords: conductometer, salinity, monitoring system.

В практике мирового гидростроительства имеется ряд сооружений, возведенных на карбонатных гипсоносных породах. Удовлетворительные гидрохимические условия в основании сооружений достигаются комплексом противосуффозионных мероприятий: противофильтрационная завеса, экранирующая покрытие водорастворимых отложений в ложе водохранилища, дренажные устройства. Эти мероприятия предотвращают развитие химической суффозии и карстование пород благодаря образованию застойных зон и снижению водообмена, росту минерализации, низким скоростям фильтрации.

Опыт успешной эксплуатации гидроузлов на карбонатных и гипсовых основаниях, обусловленный выполнением эффективных противосуффозионных мероприятий, позволяет освоению более сложных в гидрохимическом отношении створов.

Безопасность эксплуатации плотин на растворимых породах во многом определяет обоснованный выбор мероприятий по защите пород от растворения, контроль за их работой, а также организацию наблюдений за развитием физико-химических процессов в основании плотины. Режимные гидродинамические и гидрогеохимические наблюдения, позволяют проследить техногенные изменения в основании плотины.

Наблюдение за развитием физико-химического процесса в основании плотины лабораторно – химическим анализом является трудоёмким и затратным методом. А также химический анализ проб взятых из основания плотины занимает много времени. Быстро меняющиеся гидродинамические и геохимические условия в основании плотины, невозможно оценивать в реальном времени лабораторно – химическим анализом. Другими словами анализ теряет свою актуальность в связи изменившейся ситуацией за истекшее время. Проблему оперативно можно решать кондуктометрическим способом измерения. Современным и кондуктометрическими методами определяют многие физико-химические характеристики растворов электролитов,

подземных минерализованных вод, описывающие как их равновесные свойства, так и кинетику протекающих реакций, а также проводят количественный анализ растворов. На сегодняшний день наиболее совершенным и универсальным является кондуктометрический способ, поскольку величина её электрической проводимости (ЭП) является функцией концентрации всех растворённых в ней ионов и представляет собой обобщённую характеристику его качества, что обеспечивает необходимую селективность метода.

Кондуктометры являются одними из наиболее широко применяемых приборов технологического контроля в различных отраслях промышленности (энергетике, химической и нефтегазовой, цветной и чёрной металлургии и др.), контроля качества продукции, мониторинга питьевой, природной и сточных вод, в научных исследованиях.

С целью осуществления оперативного контроля за гидрогеохимическим режимом основания плотины Рогунской ГЭС сотрудниками ООО "NELT" и ООО "Гидроспецпроект" разработан и изготовлен опытный вариант экспресс – кондуктометра «КАЛЬМАР» (рис. 1).



Рис. 1. Кондуктометр – концентратомер «КАЛЬМАР»

Кондуктометр эксплуатировался для мониторинга изменения минерализации грунтовых вод в основание плотины Рогунской ГЭС. Кондуктометр состоит из двух частей: погружного зонда и регистратора, служащего для отображения и сохранения результатов измерений. Погружной

зонд связан с регистрирующим устройством 4-х жильным кабелем и может быть удален при необходимости на расстояние 200 м.

Кондуктометр «КАЛЬМАР» содержит тороидальный сенсор, который не имеет электродов [1, с. 47]. Измерение электропроводности происходит следующим образом (рис. 2). В возбуждающем тороиде генерируется переменный синусоидальный магнитный поток с помощью высокостабильного генератора синуса и усилителя мощности. Если внутрь тороида попадает замкнутая проводящая среда (раствор NaCl), то в эту среду индуцируется (наводится) переменный ток. Этот ток охватывает оба тороида – и возбуждающий, и чувствительный. Чувствительный тороид работает в режиме трансформатора тока. Его выход пропорционален току, текущему в жидкостном витке. В общем случае имеется общий фазовый сдвиг ϕ между возбужденным и принятым сигналом. Квадратурный детектор выделяет сигнал пропорциональный проводимости $\sin \phi$ и $\cos \phi$, и выводит их на экран регистратора.

Для получения концентрации в граммах на литр, сигнал $\cos \phi$, вместе с текущей температурой подставляется в таблицу концентрации, размещенной в ПЗУ (постоянном запоминающем устройстве) регистратора. Истинное значение концентрации вместе с температурой отображаются на дисплее регистратора.

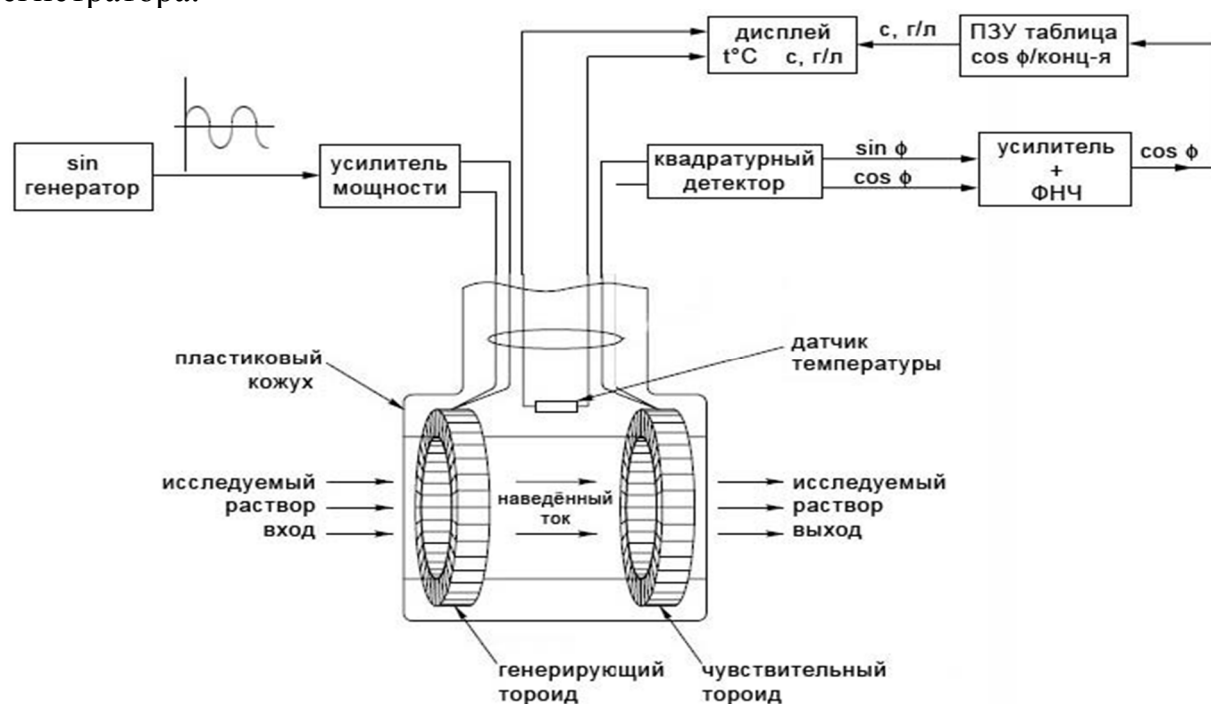


Рис. 2. Принципиальная схема работы кондуктометр «КАЛЬМАР»

При рассмотрении и сравнении кондуктометра «КАЛЬМАР» с ведущими зарубежными аналогами производителей ABB, Hash Lange, Endress Hauser, нужно иметь в виду следующее:

- комплекты приборов данных компаний для измерения электропроводности состоят из сенсоров (самых датчиков) и преобразователей (трансммиттеров), которые отображают результаты. Длина соединительного кабеля у этих приборов менее 30 м, поскольку аналоговые сигналы, идущие по этому кабелю чувствительны к наводкам и помехам;

- погружной зонд кондуктометра «КАЛЬМАР» является цифровым сенсором и допускает удаление от регистратора на расстояние до 200 м по интерфейсу цифровой токовой петли. Питание зонда и выдача информации от него к регистратору осуществляется 4-х жильным кабелем, который к тому же служит и силовым тросом;

- питание приборов вышеуказанных компаний обычно осуществляется напряжением 220 или 36 В, при потребляемой мощности 10 Вт;

- кондуктометр «КАЛЬМАР» питается напряжением 12 В при потребляемой мощности менее 1 Вт.

Кондуктометр индуктивного типа КАЛЬМАР — прибор для измерения температуры, электропроводности и концентрации растворов электролитов. Отличительные особенности кондуктометра:

- погружной зонд (сенсор) кондуктометра является цифровым автономным прибором с универсальным интерфейсом, работающим с любыми удаленными регистраторами или в составе сети. Регистратором и накопителем в частности может служить обычный персональный компьютер,

- высокоточные измерения температуры, электропроводности, внутренняя термокомпенсация, автоматическое переключение пределов измерения, позволили расширить диапазон работы в области малых концентраций (0,1 мСм/см), ранее достижимый только для 2-EL (4EL) сенсоров,

- для подсчета концентрации электролитов используется трехмерная аналитическая 32-битная модель, которая в отличие от обычного табличного метода EEPROM позволяет увеличить точность в широком диапазоне измерений [2, с. 84],

- предусмотрена возможность автоматизированной калибровки без применения сложного оборудования. Это позволяет исследователю самостоятельно сформировать новую математическую модель для расчета концентрации произвольных электролитов,

- минимальное энергопотребление (<0,2 Вт/сенсор) позволяет эффективно разворачивать измерительную кондуктометрическую сеть в полевых условиях с альтернативным питанием.

Кондуктометр поставляется калиброванным на концентрацию водного раствора поваренной соли. Предусмотрена смена вещества путем замены рабочего файла.

Автоматизированный процесс калибровки позволяет исследователю самостоятельно калибровать прибор на измерение концентрации других электролитов.

Прибор состоит из трёх основных частей:

1. погружного зонда, опускаемого непосредственно в исследуемый раствор,

2. регистратора, выполняющего математическую обработку, хранение и отображение данных посылаемых зондом (малогабаритный компьютер (нетбук) с операционной системой Windows и специализированной программой для кондуктометра),

3. соединительного кабеля, осуществляющего связь регистратора с погружным зондом.

Длина кабеля может достигать до 200 метров.

Благодаря малым габаритам зонда и большой длине соединительного кабеля кондуктометр может использоваться для исследования состава воды в узких и глубоких скважинах.

Технические характеристики экспресс-кондуктометра «КАЛЬМАР» приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технические характеристики кондуктометра КАЛЬМАР

Диапазон измеряемых концентраций	0,2 ÷ 300 г/л
Точность измерения концентрации NaCl	± 0,1 г/л (в диапазоне 8-25°C)
Диапазон измерения электропроводности	0,2 -600 мСм/см
Точность измерения электропроводности	±0,1 мСм/см
Диапазон измерения температуры	0 ÷ 45 °С
Точность измерения температуры	± 0,05 °С (0 ÷ 45 °С)
Интерфейс погружного зонда	RS-232 усиленный до 200 м
Интерфейс регистратора	USB
Период измерений	0,1 с
Потребляемая мощность	0,16 Вт
Средний срок службы погружного зонда	5 лет
Средний срок службы регистратора	10 лет
Длина информационного кабеля	до 200 м
Масса погружного зонда	850 г
Габариты погружного зонда	230 x 33 мм
Габариты регистратора	270 x 170 x 30 мм

Кондуктометр КАЛЬМАР состоит из погружного зонда, регистратора и соединительного кабеля. К регистратору соединительный кабель подключается посредством вспомогательного устройства соединённого с USB портом компьютера.

Для начала работы необходимо подключить разъём погружного зонда к регистратору, роль которого выполняет нетбук, включить нетбук, запустить программу кондуктометра и опустить погружной зонд на кабеле целиком в исследуемый раствор (зонд не должен касаться стенок и дна сосуда).

Данные с зонда — температура, электропроводность и концентрация раствора непрерывно выводятся на экран компьютера и при необходимости могут быть записаны в текстовый файл. Клавиша пробел или кнопка «глубина» на кожухе, используются для простановки меток глубины погружения зонда.

Для получения точных данных температура зонда и исследуемой жидкости должны сравняться, на что может потребоваться несколько минут.

Погружной зонд (рис. 3) состоит двух отрезков пластиковой водопроводной трубы 1 и 2. Отрезки соединяются между собой резьбовым соединением при помощи стальной муфты 3. Стальная муфта 3 имеет сквозное отверстие для проводов. Сверху зонд имеет стальную заглушку 4 соединяемую также резьбовым соединением.

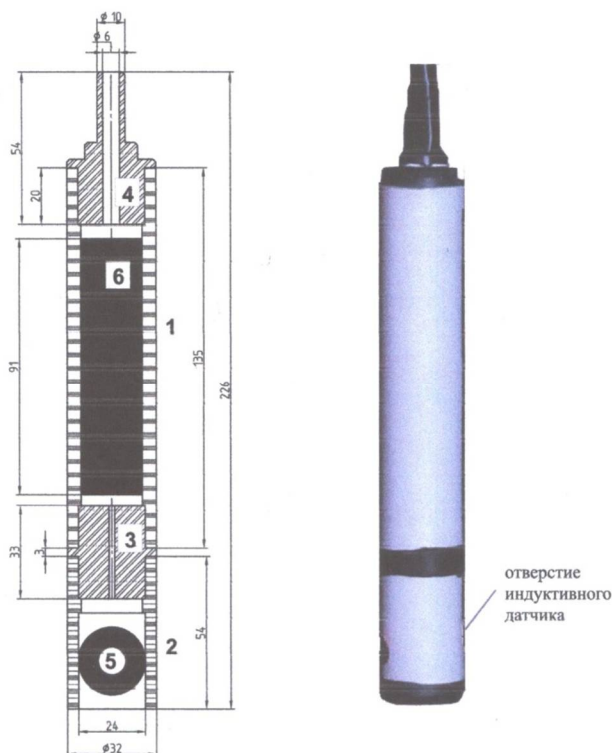


Рис. 3. Погружной зонд

В отрезок трубы 2 помещён индуктивный датчик 5 и датчик температуры. Оба датчика залиты эпоксидной смолой с целью их

гидроизоляции. В трубе 1 расположена электронная часть погружного зонда 6 залитая наполнителем.

Принцип работы. Первичная катушка индуктивного датчика (1) создает переменное магнитное поле и, следовательно, электрическое напряжение в жидкости. Под влиянием этого напряжения положительные и отрицательные ионы, содержащиеся в жидкости, приходят в движение, результатом чего является переменный электрический ток (2). Этот ток наводит переменное магнитное поле во вторичной катушке датчика (3) и, соответственно, вызывает ток вторичной обмотки. Величина тока вторичной обмотки пропорциональна проводимости жидкости и измеряется погружным зондом.

Используется экранированный четырёхжильный кабель диаметром 6 мм. Для хранения и переноски кабеля используется катушка, изображенная на рисунке 1. Во избежание перекручивания кабеля в процессе наматывания/смотывания, используется метод укладки восьмёркой. Габариты катушки 90 x 40 см позволяют легко уложить кабеля.

К основанию катушки крепится погружной зонд.

Погружной зонд, посредством промежуточного устройства, подключается к USB порту компьютера. Через него зонд получает питание и передаёт данные.

Промежуточное устройство содержит в себе источник питания и переходник USB-Com. Одним концом устройство при помощи влагозащищённого разъёма соединяется с кабелем идущим от погружного зонда, другой конец соединен с USB портом компьютера.

Источник питания преобразует 5 В порта USB в необходимые для питания устройства 8 В. Переходник ST Lab U-224 ретранслирует данные с погружного зонда на USB порт компьютера.

Питающие провода от источника питания идущие к кабелю переходнику, объединяются на разъёме для подключения погружного зонда.

При испытании кондуктометра измерялась серия растворов поваренной соли известной концентрации при температуре 22 °С. Результаты измерений приведены в таблице 2 и на рисунке 4.

Таблица 2

Погрешность кондуктометра в зависимости от концентрации

Концентрация истинная, г/л	Концентрация измеренная, г/л	Погрешность, %
10	11	10
30	31	3,3
60	62	3,3
120	124	3,3
180	180	0
240	244	1,7
300	320	6,7

Исходя из полученных данных приняли решение уменьшить значения $\cos \varphi$, зашитые в таблицу ПЗУ прибора, на величину 3,3%. Результаты испытаний кондуктометра с таблицей $\cos \varphi$, уменьшенной на 3,3% приведены в таблице 3.

Таблица 3

Погрешность кондуктометра в зависимости от концентрации

Концентрация истинная, г/л	Концентрация измеренная, г/л	Погрешность, %
10	9,5	-5
30	30	0
60	61	1,67
120	120	0
180	178	-1,11
240	234	-2,5
300	310	3,33

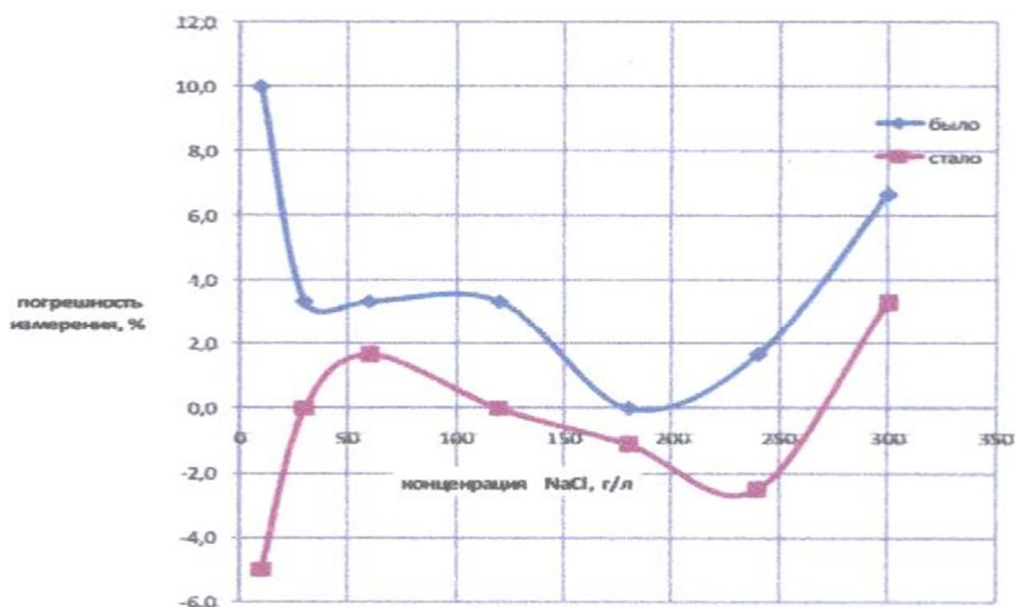


Рис. 4. Величина погрешности кондуктометра NELT в зависимости от концентрации раствора NaCl при температуре 21⁰С

Результаты исследования отжатия подземных минерализованных вод пресными фильтрационными потоками в основание плотины могут использоваться при решении различных инженерно – гидрогеологических, гидрогеохимических и геоэкологических задач.

Задачи этих исследований заключаются в следующем:

- анализ влияния колебаний уровня реки Вахш на изменение уровня минерализации подземных вод в пьезометрических скважинах;

- изучение гидрохимической обстановки подземных вод на левобережном участке Ионахшского разлома до перекрытия русло реки Вахш (в естественных условиях);

- изучение изменения степени минерализации подземных вод вдоль пласта соли.

Кондуктометрия является надежным и относительно дешевым электрохимическим средством измерения с небольшим энергопотреблением, которое позволяет применять ее для контроля концентрации электролитов и водно - солевых растворов по величине их удельной электропроводимости.

В ноябре-декабре 2011 года было проведено два цикла измерений. Измерения минерализации проведены в 16 пьезометрических скважинах через каждый 1 метр глубины.

По результатам анализа выполненных работ была выявлена взаимосвязь изменения границ минерализованных вод по площади и по вертикали от колебания уровня воды в реке Вахш. Исследования показали, что при понижении уровня воды в реке Вахш на 0,26 – 0.40 м, минерализация подземных вод в пьезометрах увеличивается в пределах от 16 до 130 г/л [3, с. 132].

В качестве примера проанализируем изменения уровня минерализации подземных вод в пьезометре №29^а (рисунок 5). В графике указано глубина расположения оголовки соли на глубине 39 м (Д). В измерениях проведенное в ноябре 2011 г. граница между пресными и подземными минерализованными вод определен на глубине 24 м (С), а в декабре 2011 г. поднимается на глубину 20 м.

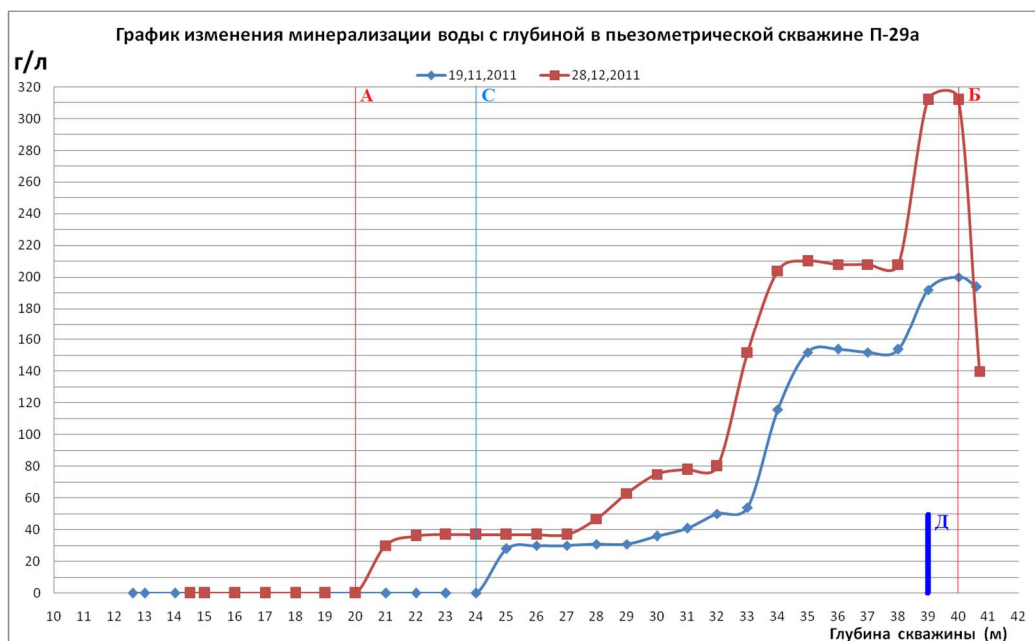


Рис. 5. График изменения минерализации в пьезометре П-29^а

Результаты исследования доказывают, что в обоих циклах измерений проведенных в ноябре 2011 года до глубины больше 40 метров и в декабре 2011 года до глубины 40 метров (Б) происходит изменения степени минерализации подземных минерализованных вод. Исследование показывают: в измерениях ноября месяца интервал изменения степени минерализация подземных вод (А-Б) составляет больше 20 метров и максимальное значения минерализации повышается до 200 г/л; в измерениях декабря месяца интервал изменения степени минерализация подземных вод (А-Б) составляет 19 метров и максимальное значения минерализации повышается до 320 г/л; начальное смещение графиков (А-С) составляет 4 метра. Измерения проведенных в декабре месяца показывает, что уровень подземных минерализованных вод поднимается, то есть минерализованные воды возвращаются на прежний уровень.

Учитывая инженерно-геологические особенности (гидрогеохимические условия вокруг солевого пласта, физико-механические и фильтрационные характеристики пород, отжатие минерализованных вод фильтрационными потоками пресных вод) предлагается следующая схема размещения кондуктометрических измерений за пластом соли из солевой штольни (рисунок 6), позволяющий в реальном масштабе времени следить за изменением гидрогеохимического режима основания.

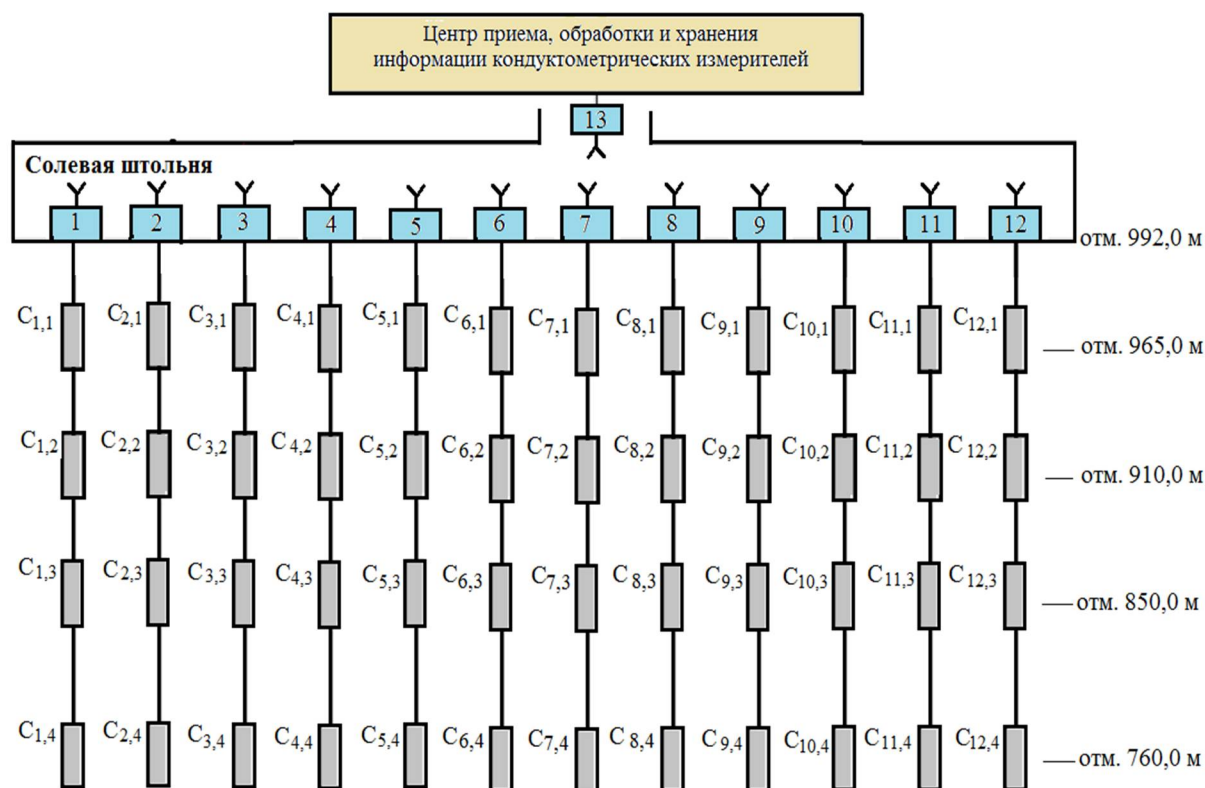


Рис. 6. Схема расположения кондуктометрических измерителей за пластом соли

Проектом Рогунской ГЭС на всей (1100 м) длине защищаемого пласта соли для всех видов наблюдения предусмотрено 12 наблюдательных створов. Исходя из этого, в предложенной схеме предусмотрено 12 створов кондуктометрических измерителей, совмещённых с наблюдательными створами, утверждёнными проектом.

По каждому створу по глубине в схеме предусматривается четыре уровня размещённых кондуктометрических измерителей:

1-й уровень на отметке 965,0 м, где находится оголовок солевого пласта;

2-й, 3-й и 4-й уровень на отметке 910,0, 850,0 и 760,0 м, для определения скорости, глубины отжатия минерализованных вод и изменения границы уровня слабо и сильноминерализованных вод в зависимости от действующего напора на верхнем бьефе.

Информация с автоматических измерительных устройств (C_{ij} , где $i = 1 - 12$, $j = 1 - 4$), установленных на пункте измерения, по телеметрическим каналам (блок 1 – 12) поступает в центр мониторинга (через блок 13), который осуществляет накопление, классификацию, оценку информации и обеспечивает подачу предупредительных сигналов на пульт управления системой защиты соли. Такая организация мониторинга даёт возможность осуществлять всесторонний контроль накопленных данных и проводить перспективное планирование мероприятий, направленных на сохранение заданного режима эксплуатации системы.

При поднятие уровня воды в водохранилище происходит изменения гидрогеохимического режима в основание плотины в следствии гидростатического давления. Под действием фильтрационных потоков граница слабо - и сильноминерализованных подземных вод опускается вниз [4, с. 153]. В этих условиях приборы, установленные для измерения концентрации рассола в пределах солевого экрана, должны иметь показания, удовлетворяющие условию: $C_э = C_н$, где $C_э$ – концентрация рассола в экранярующем слое; $C_н$ – насыщенная концентрация рассола, подаваемого в скважины солевого экрана.

Возрастание $C_э$ до величин, значительно превышающих $C_н$, свидетельствует о отсутствие в этом месте очага растворения соляной толщи, а снижение $C_э$ до значений $C_э < C_н$ говорит об отсутствии сплошного солевого экрана и просачивании пресных вод в сторону пласта соли.

При повышении уровня воды в водохранилище происходит увеличение фильтрационных потоков в основании плотины. Пресная вода в зависимости от действующего напора (гидростатического давления) проникает по имеющим трещинам, достигая высокоминерализованные воды, защищающих пласт соли и способствует конвективно - диффузионному отжатию подземных минерализованных вод. Дальше под действием фильтрационных потоков

отжатая часть минерализованных вод переносится от солевого пласта и происходит переотложение солевой составляющей под действием гравитационной (плотностной) конвекции.

На основании результатов исследования можно сделать следующие выводы:

1. Главным техническим преимуществом кондуктометра является индуктивный принцип сенсорного датчика, который защищен от прямого контакта с исследуемой агрессивной средой, точности и оперативности съема информации, возможность осуществления калибровки кондуктометра в автоматическом режиме, что позволяет оперативно настраивать его на другие виды солевых растворов.

2. Кондуктометрический метод измерения гидрогеохимического режима в основании плотины показал достоверные результаты и является самым эффективным методом исследования в реальном масштабе времени.

3. Исследование гидрогеохимического режима в основании плотины позволило выявить явление конвективно - диффузионного отжатия подземных минерализованных вод в зависимости от уровня гидростатического давления воды в реке Вахш.

4. Предложенная система мониторинга на основании матрицы расположения кондуктометрических измерителей позволяет определить концентрации диффундирующего вещества в заданной точке в любой момент времени.

Список литературы:

1. Давлатшоев С.К., Сафаров М.М. Кондуктометрический способ и аппаратура измерения уровня минерализации в пьезометрических сетях. Вестник технологического университета, Казань, №18. Т. 20. 2017. С. 45–52.

2. Давлатшоев С.К. Математическая модель функционирования кондуктометра «Кальмар». Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, Душанбе, "Сино", №1/2, 2017. С. 83–86.

3. Давлатшоев С.К. Оценка взаимодействия фильтрационного потока на гидрогеохимический режим основания плотины кондуктометрическим методом. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, Душанбе, "Сино". №1/3. 2017. С. 129–134.

4. Давлатшоев С.К., Сафаров М.М. Гидрогеохимический мониторинг в основании плотины Рогунской ГЭС. 1-ое изд. Душанбе, Ирфон, 1917. – 236 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ (HNO₃+3HCl)
(В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ)**

к.ф.-м.н. Собиров Д.Ф.¹, д.т.н., профессор Сафаров М.М.²

¹Бохтарский государственный университет им. Носири Хусрава
734140, Республика Таджикистан, Хатлонская область, г. Бохтар,
ул. Айни, д.67.

²Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе
734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Бохтар, д. 35/1

**STUDY OF HEAT CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS (HNO₃+3HCl)
(IN DIFFERENT CONDITIONS)**

ph.d. Sobirov D.F.¹, grand ph.d., professor Safarov M.M.²

¹ Bokhtar State University named after Nosiri Khusrav
67, Ayni str., Bokhtar, 735140, Republic of Tajikistan

²Dushanbe branch of Lomonosov Moscow State University
35/1, str. Bohtar, 734003, Dushanbe, Republic of Tajikistan

В работе приводятся результаты теоретического и экспериментального исследования эффективной теплопроводности реактив-растворов системы (HNO₃ + 3HCl) как в чистом виде, так и с различной концентрацией в зависимости от температуры и атмосферного давления. Для измерения эффективной теплопроводности образцов была использована экспериментальная установка методом нагретой нити (метод профессора П.С. Булкина) и установка разработанная профессором М.М. Сафаровым и его учениками (получен Малый патент Республики Таджикистан) [4]. Установлено, что с ростом температуры эффективная теплопроводность растворов системы (HNO₃+3HCl) уменьшаются по линейному закону, а рост концентрации HCl, также приводит к росту эффективной теплопроводности растворов.

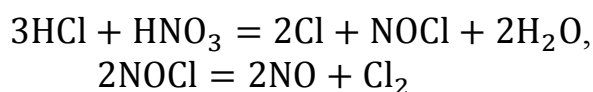
Ключевые слова: эффективная теплопроводность, концентрация растворов, многокомпонентные растворы.

The paper presents the results of a theoretical and experimental study of the effective thermal conductivity of the reagent-solutions of the system (HNO₃ + 3HCl), both in pure form and with different concentrations depending on temperature and atmospheric pressure. To measure the effective thermal conductivity of the samples, an experimental setup using the heated filament method (Professor PS Bulkin's method) and a setup developed by Professor M.M. Safarov

and his students (Small patent of the Republic of Tajikistan was obtained) [4]. It has been established that with increasing temperature, the effective thermal conductivity of system solutions ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) decreases according to a linear law, and an increase in HCl concentration also leads to an increase in the effective thermal conductivity of solutions.

Keywords: effective thermal conductivity, raster concentration, multicomponent solutions.

Реакция взаимодействия хлороводорода и азотной кислоты с образованием хлора, хлористого нитрозила и воды. Хлороводород и азотная кислота – концентрированные растворы. В результате реакции выделяется атомарный хлор:



Смесь концентрированных азотной HNO_3 и соляной HCl кислот – это и есть царская водка. Сегодня царскую водку (HNO_3+3HCl) -используют как реактив, а также для стерильности стеклянных приборов в лабораториях и при анализе сплавов. Царская водка и металлы часто используются для разделения последних. Царскую водку нужно предельно аккуратно нагреть до 60-70 градусов и погрузить в смесь сплавов. Сплав металлов должен быть предварительно очищен, чтобы не допустить загрязнения[1].

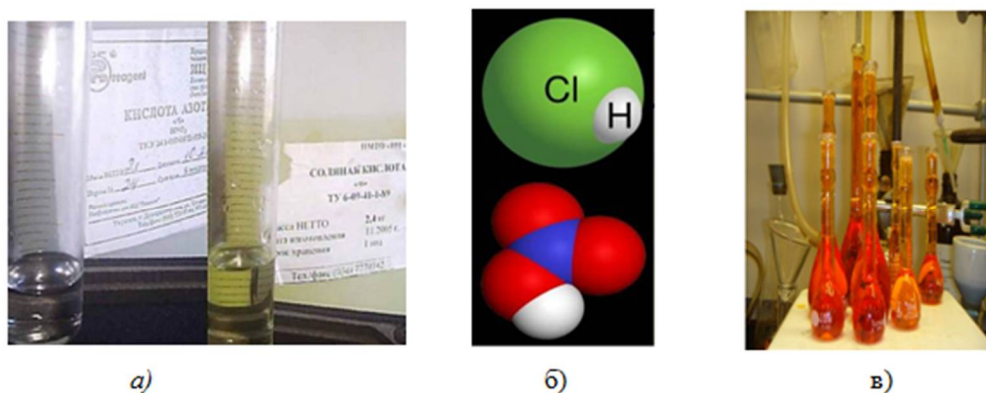


Рис. 1. Раствор системы (HNO_3+3HCl)-смесь концентрированных азотной HNO_3 и соляной HCl кислот, взятых в соотношении 1:3 по объёму: (а)-сравнение состава растворов с мензуркой, б)-структура раствора и в)-полученная смесь

Далее потребуется подождать, пока сплав не растворится и не закончится реакция. Обычно это занимает определенное время, в зависимости от состава смеси.

Царская водка представляет собой жидкость прозрачного цвета, если она только что приготовлена. После приготовления смесь становится жёлто-оранжевой и выделяет сильный запах хлора и диоксида азота, пар которого также опасен для жизни человека [1, 2].

Царская водка (HNO_3+3HCl)- смесь концентрированных азотной HNO_3 (65-68 %масс.) и соляной HCl (32-35% масс.) кислот, взятых в соотношении 1:3 по объёму. Получены образцы с различной концентрацией смеси: №1-100% HNO_3 ; №2-(75% HNO_3 + 25% HCl) ; №3-(68% HNO_3 +32% HCl) ; №4-(65% HNO_3 +35% HCl); №5-(50% HNO_3 +50% HCl); №6-(25% HNO_3 +75% HCl); №7-100% HCl .

Результаты экспериментального исследования эффективной теплопроводности химически чистой HNO_3 -100% и HCl -100% [3] приведены в таблице 1.

Таблица 1

Эффективная теплопроводность компонентов царской водки при различных температурах и атмосферном давлении:
 HNO_3 -100%[3]

Т,К	273	293	313	333	353	373
$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	224	220	216	208	201	195

HCl -100%[3]

Т,К	273	293	313	333	353	373
$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	575	550	500	-	-	-

Для определения эффективной теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$ данных растворителей при атмосферном давлении нами была использована метод нагретой нити [4], модель профессора Г.Н.Дульнева [5]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_1 [C^2 + \nu(1 - C)^2 + 2\nu C(1 - C)(\nu C + 1 - C)^{-1}], \quad (1)$$

где $\nu = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$, λ_1, λ_2 – теплопроводность компонентов, C -геометрический параметр модели, связанный с объемной концентрацией второго компонента,

$$C = 0,5 + A \cos \frac{\varphi'}{3}, 270^\circ \leq \varphi' \leq 360^\circ$$

при $0 \leq m_2 \leq 0,5$ $A = -1, \varphi' = \arccos(1 - 2m_2),$

при $0,5 \leq m_2 \leq 1$ $A = 1, \varphi' = \arccos(2m_2 - 1); m_2 = 2C^3 - 3C^2 + 1.$

и Максвелла [6]:

- для двухкомпонентных смесей (правила Цедерберга):

$$\lambda_{\text{эф}} = n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2, \quad (2)$$

где, λ_1, λ_2 —эффективной теплопроводности компонентов составляющий смесей.

- для многокомпонентных смесей [7]:

$$\lambda^{-2} = \sum_{i=1}^n x_i \lambda_i^{-2} \quad (3)$$

где x_i - мольная доля компонента.

Зависимость $C = f(m_2)$ представлена на рисунке 2.

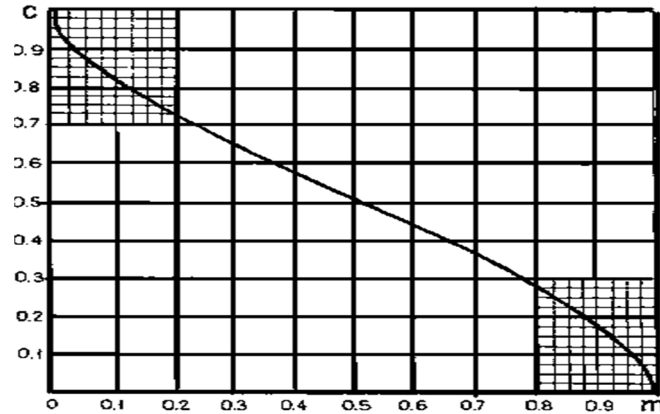


Рис. 2. Зависимость параметра C от объемной концентрацией компонентов m_2 [5]

Уравнение (3) справедливо для соотношения $1 < \frac{\lambda_2}{\lambda_1} < 2$. Дульнев Г.Н. и его ученики [5] рекомендуют для многокомпонентных жидких растворов (смесей) проводить расчет теплопроводности с любым числом компонентов поэтапным расчетам теплопроводности двухкомпонентных систем (порядок попарного сочетания может быть произвольным). Для неполярных соединений Цедерберг [8] применяет принцип аддитивности (уравнение 2).

Вычисленное значение по соотношениям (2) и (3) и экспериментальное исследование эффективной теплопроводности приведены в таблице 2 и на рисунках 3 и 4.

Таблица 2

Экспериментальное значение эффективной теплопроводности растворов системы ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) при атмосферном давлении

	$\lambda_{\text{эф}} \cdot 10^3, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$						
Т, К	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Образец №6	Образец №7
273,3	224,2	311,75	336,3	346,9	399,5	487,25	574,9
293,1	220,1	302,5	325,6	335,5	385,3	467,5	550,1
313,4	216,3	287,1	306,9	315,4	358,2	429,2	500,3
333,1	208,0	270,9	288,3	297,1	330,6	390,3	474,2
353,2	201,8	255,4	264,9	276,7	300,8	351,6	447,4
373,5	194,9	239,7	240,9	255,9	279,3	332,7	420,8
$n_{\text{HCl}}, \%$	0	25	32	35	50	75	100

Примечание: №1-0%(HCl); №2-25%(HCl); №3-32%(HCl); №4-35%(HCl); №5-50%(HCl); №6-75%(HCl); №7-100%(HCl)

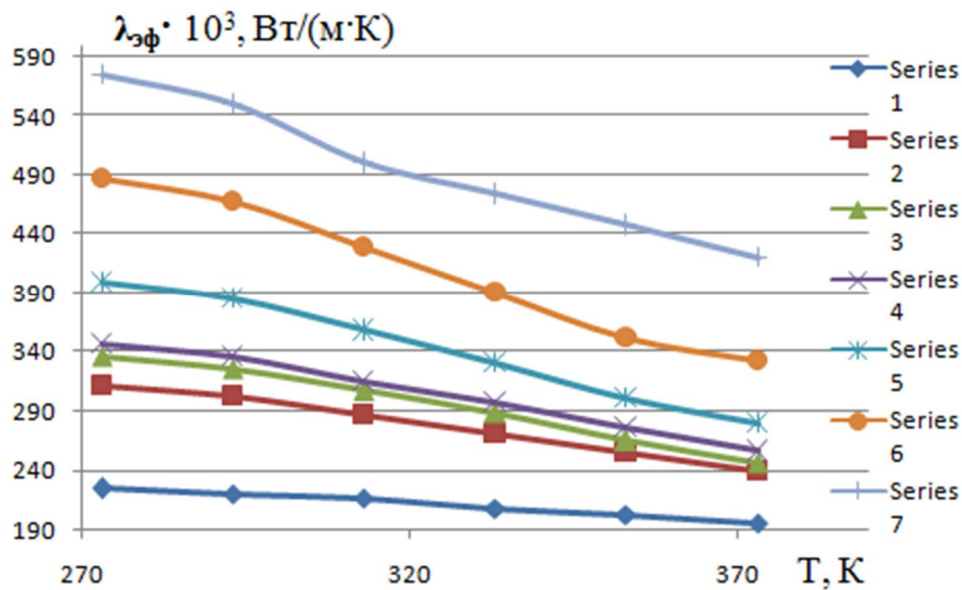


Рис. 3. Температурная зависимость эффективной теплопроводности λ раствора ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) с различной концентрацией $n(\%)$: №1-100% HNO_3 ; №2-(75% $\text{HNO}_3 + 25\%\text{HCl}$); №3-(68% $\text{HNO}_3 + 32\%\text{HCl}$); №4-(65% $\text{HNO}_3 + 35\%\text{HCl}$); №5-(50% $\text{HNO}_3 + 50\%\text{HCl}$); №6-(25% $\text{HNO}_3 + 75\%\text{HCl}$); №7-100% HCl при атмосферном давлении

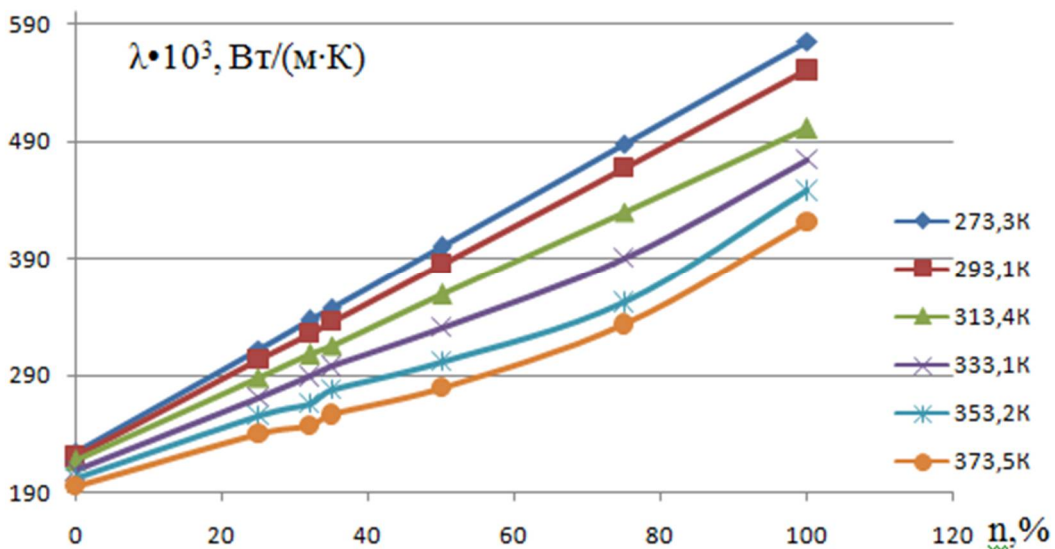


Рис. 4. Зависимость эффективной теплопроводности λ растворов системы ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) с различной концентрацией второго компонента $n(\%)$: 0% (HCl); 25% (HCl); 32% (HCl); 35% (HCl); 50% (HCl); 75% (HCl); 100% (HCl) и температуры испытания

Экспериментальная установка метода нагретой нити в основном состоит из измерительных ячеек (стеклянный), никелевой проволоки диаметром 0,5-1,2 мм, электроизмерительные приборы, вакуумный насос, системы заполнения и прижимного сосуда высокого давления. Расчеты

всевозможных погрешностей (методический, инструментальный, систематический и др.) измерения эффективной теплопроводности наножидкостей этим методом при доверительной вероятности $\alpha=0,95$ в среднеквадратичном- равна 2,6%.

Как видно из таблицы 1 и 2 и рисунки 3 и 4 с ростом температуры эффективная теплопроводность растворов системы (HNO_3+3HCl) уменьшается по линейному закону, а рост концентрации HCl , также приводит к росту эффективной теплопроводности растворов.

Корреляция эффективной теплопроводности λ раствора (HNO_3+3HCl) с различной концентрацией $n(\%)$: №1-100% HNO_3 ; №2-(75% $\text{HNO}_3+25\%\text{HCl}$); №3-(68% $\text{HNO}_3+32\%\text{HCl}$); №4-(65% $\text{HNO}_3+35\%\text{HCl}$); №5-(50% $\text{HNO}_3+50\%\text{HCl}$); №6-(25% $\text{HNO}_3+75\%\text{HCl}$); №7-100% HCl) и при атмосферном давлении использовали метод приведенный в работах [9,10].

Для обобщения экспериментальных данных по эффективной теплопроводности исследуемых растворов системы (HNO_3+3HCl) при различных температурах и атмосферном давлении, нами был использован метод термодинамического подобия и закон соответствия состояниям [9-13].

$$\lambda/\lambda_1 = f(T/T_1), \quad (4)$$

где, $T_1=333\text{K}$.

Выполнимость выражения (4) графически показана на рисунке 5.

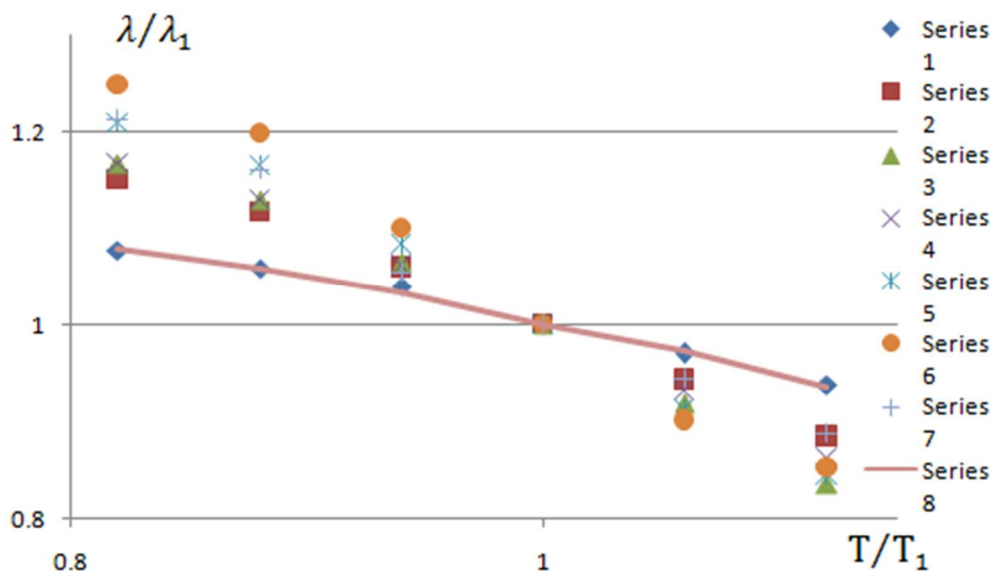


Рис. 5. Зависимость относительной эффективной теплопроводности (λ/λ_1) от относительной температуры (T/T_1) для растворов системы (HNO_3+3HCl) с различной концентрацией $n(\%)$: №1-100% HNO_3 ; №2-(75% $\text{HNO}_3+25\%\text{HCl}$); №3-(68% $\text{HNO}_3+32\%\text{HCl}$); №4-(65% $\text{HNO}_3+35\%\text{HCl}$); №5-(50% $\text{HNO}_3+50\%\text{HCl}$); №6-(25% $\text{HNO}_3+75\%\text{HCl}$); №7-100% HCl , 8-теор. расч. при атмосферном давлении

Уравнение кривой линии приведенный на рисунке 5, имеет вид [9-13]:

$$\lambda/\lambda_1 = -0,5618\left(\frac{T}{T_1}\right)^2 + 0,6101\left(\frac{T}{T_1}\right) + 0,9566. \quad (5)$$

Анализ значения λ_1 показало, что таблица 3 и рисунок 6, с ростом концентрации второго компонента, т.е. концентрации HCl растет по закону параболы.

Таблица 3

Значение эффективной теплопроводности при $\lambda_1(T_1=333\text{K})$ - от концентрации HCl

n, %	0	25	32	35	50	75	100
$\lambda_1 \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	208,0	270,9	288,3	297,1	330,6	390,3	474,2

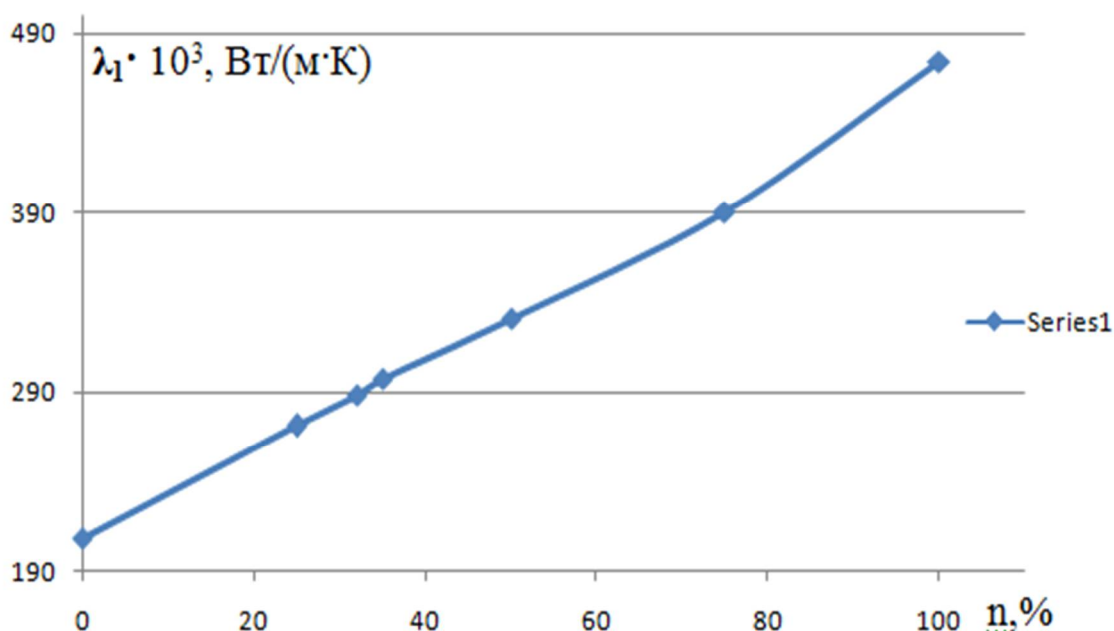


Рис. 6. Зависимость эффективной теплопроводности λ_1 раствора (HNO₃+3HCl) с различной концентрацией n(%): 0%HCl; 25%HCl; 32%HCl; 35%HCl; 50%HCl; 75%HCl; 100%HCl

Кривая линии приведенный на рисунке 6 описывается выражением [12, 13]:

$$\lambda_1 = (0,0002 n^3 - 0,0184 n^2 + 2,9703 n + 207,62), 10^3 \cdot \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}) \quad (6)$$

где n - концентрации второго компонента.

Уравнение (5) с учетом (6) принимает вид [9-13]:

$$\lambda = \left(-0,5618 \left(\frac{T}{T_1}\right)^2 + 0,6101\left(\frac{T}{T_1}\right) + 0,9566\right) (0,0002 n^3 - 0,0184 n^2 + 2,9703 n + 207,62), 10^3 \cdot \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}) \quad (7)$$

С помощью уравнения (7), можно рассчитать температурную и концентрационную зависимость эффективной теплопроводности исследуемых растворов системы (HNO₃+3HCl) (таблица 4).

Таблица 4

Сравнение вычисленных значений эффективной теплопроводности по формуле (7) с экспериментальных данных

T, К	$\lambda_{\text{экс.}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{рас.}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\Delta\lambda, \%$
100% HNO ₃			
273,0	224,2	224,0	0,08
293,3	220,1	219,8	0,15
313,4	216,3	214,6	0,77
333,5	208,0	208,6	0,03
353,8	201,8	201,8	0,02
373,9	194,9	194,1	0,03
75% (HNO ₃)+25% (HCl)			
273,0	311,75	295,1	5,4
293,3	302,5	289,5	4,3
313,4	287,1	282,7	1,5
333,5	270,9	274,8	1,5
68%(HNO ₃)+32% (HCl)			
273,0	336,3	313,3	6,8
293,3	325,6	307,4	5,6
313,4	306,9	300,2	2,2
333,5	288,3	291,8	1,2
65%(HNO ₃)+35% (HCl)			
273,0	346,9	321,1	7,4
293,3	335,5	315,0	6,1
313,4	315,4	307,6	2,5
333,5	297,1	299,1	0,7
50%(HNO ₃)+50% (HCl)			
313,4	358,2	346,4	3,3
333,5	330,6	336,8	1,9
353,8	300,8	325,9	8,3
25%(HNO ₃)+75% (HCl)			
273,0	487,2	443,8	8,9
293,3	467,5	435,3	6,8
313,4	429,2	425,1	0,9
333,5	390,3	413,2	5,9
100% (HCl)			
273,0	574,9	561,8	2,28
293,3	550,1	551,1	0,18
3,13%			

Обобщая погрешность расчета эффективной теплопроводности λ исследуемых растворов по формуле (7) составляет 3,13%, погрешность некоторых точек в среднем доходит до 8-9%.

Список литературы:

1. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа. – 2005. – 608 с. ISBN 985-6751-04-7.

2. <https://chemiday.com/ru/encyclopedia/hno3>

3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик // Государственное издательство физико-математической литературы. М. 1963.– 708 с.

4. Сафаров М.М. Устройства для определения теплопроводности наножидкостей / М.М. Сафаров, С.Х. Мирзоев, Дж.Ф. Собиров и др. // Малый патент Республики Таджикистан. №ТJ 923. (патентвладелец М.М. Сафаров). – 5 с.

5. Дульнев Г.Н., Теплопроводность смесей и композиционных материалов. / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк // Ленинград, 1974. – 264 с.

6. Дмитриев А.С. Введение в нанотеплофизику. / А.С.Дмитриев // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. – 790 с.

7. Рид Р. Свойства газов и жидкостей. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд // Ленинград, 1982. – 592 с.

8. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин прикладные расчеты. / М.М. Викторов // Ленинград, 1977. – 360 с.

9. Сафаров М.М. Теплофизические свойства простых эфиров и водных растворов гидразина в зависимости от температуры и давления / Махмадали Махмадиевич Сафаров // Дис. д-ра техн. наук. – Душанбе, 1993. – 495 с.

10. Зарипова М.А. Экспериментальные исследования теплопроводности водных растворов триметилгидразина в зависимости от температуры и давления. / М.А. Зарипова. // Измерительная техника. – 2013. – №2. – С. 36–40.

11. Сафаров М.М. О механизме процесса переноса тепла в наножидкостях и их применение. / М.М. Сафаров, М.А. Зарипова, М.Б. Давлатов, Т.Р. Тиллоева // Вестник Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. №4 (36) – 2016. С. 15–18.

12. Сафаров М.М. Влияние воды на изменение коэффициента поверхностного натяжения этиленгликоля при атмосферном давлении. / М.М. Сафаров, Х.Х. Назарзода, М.М. Гуломов, С.С. Рафиев // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. Душанбе. Сино. 2017. №1-2. – С. 97–101.

13. Сафаров М.М. Теплофизические свойства некоторых углеродных материалов. / М.М. Сафаров, Х.Х. Назарзода, А.С.Назруллоев и др. // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. Душанбе. Сино. 2016. 1/4. (216) – С. 40–45.

ИЗМЕРЕНИЯ ДИАПАЗОН ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ВО ВРЕМЕНИ В ОСНОВАНИЕ ПЛОТИНЫ РОГУНСКОЙ ГЭС

Давлатшоев С. К.¹, д.т.н., профессор Кобулиев З. В.¹,

д.т.н., профессор Сафаров М. М.²

¹Института водных проблем, гидроэнергетики и экологии АН РТ
734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айна, д. 14А,

²Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе
734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Бохтар, д. 35/1

¹ salomatda@list.ru; ² kobuliev@mail.ru; ³ mahmad1@list.ru.

MEASUREMENTS OF THE RANGE OF CHANGE OF THE TEMPERATURE FIELD IN TIME IN FOUNDATION OF THE DAM OF THE ROGU HYDROELECTRIC STATION

Davlatshoev S.K.¹, grand ph.d., professor Kobuliev Z.V.¹,

grand ph.d., professor Safarov M.M.²

¹ Institute of Water Problems, Hydropower and Ecology of the Academy of Sciences
of the Republic of Tajikistan

14A, Ayni str., Dushanbe, Republic of Tajikistan

² Dushanbe branch of Lomonosov Moscow State University

35/1, str. Bohtar, 734003, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Изучения пространственного распределения, а также временных вариаций температуры и степени минерализации подземных вод имеют важное значение для оценки характера взаимодействия гидротехнического сооружения с подземными водами. Изучение температурного поля и степени минерализации подземных вод проводится на значительной площади основания гидротехнического сооружения и носит характер режимных наблюдений, охватывающий периоды изысканий, строительства и эксплуатации. В статье приводятся исследования по изучению диапазон изменения температуры подземных вод в зоне оголовка солевого пласта, для подготовки требования по созданию кондуктометрического прибора, позволяющий в реальном масштабе времени оценить изменения гидрогеохимического режима оснований.

Ключевые слова: геотермия, кондуктометрический прибор.

Studies of the spatial distribution, as well as temporal variations in temperature and the degree of mineralization of groundwater, are important for assessing the nature of the interaction of a hydraulic structure with groundwater. The study of the temperature field and the degree of mineralization of groundwater is carried out on a large area of the base of the hydraulic structure and has the character of regime observations covering the periods of survey, construction and operation. The article presents a study on the range of changes in the temperature of groundwater in the tip zone of the salt reservoir, for the preparation of requirements for the creation of a conductometric instrument, which allows real-time evaluation of changes in the hydrogeochemical regime of bases.

Keywords: geothermy, conductometric device.

С целью создания прибора кондуктометрического измерения для наблюдения за гидрогеохимическим режимом основания плотины растворимых породах, необходимо исследовать диапазоны изменения на температурного поля и степени минерализации подземных минерализованных вод по стволу скважины, определить минимальное, максимальное значение названных параметров и подготовить техническое требование к разработке метода и прибора кондуктометрического измерения [1, с. 47, 2, с. 28].

Геотермические исследования геологической среды могут использоваться при решении различных инженерно – геологических, гидрогеологических, гидротехнических и геоэкологических задач. Объектом исследования в основном являются естественные тепловые поля, а также поля, создаваемые различными искусственными источниками поля (например, термополя, образующиеся в результате фильтрации воды из водохранилища). Интенсивность и структура температурных полей зависят от тепловых свойств, геотермических форм и размеров исследуемых сред источников.

Поэтому, изучая структуру и характеристики теплового поля, можно получить определенные сведения о строении массивов горных пород и выделить в них пути транспортирования (переноса) тепловой энергии, которые, как правило, в приповерхностных частях земной коры совпадают с путями движения подземных вод.

Несмотря на свою относительную простоту, температурные исследования позволяют быстро решать ряд важных задач инженерной геологии и, в частности, таких как:

- определение величины естественных температур на разных глубинах, диапазон изменения температуры и глубина проникновения температурных воздействий в земной коре в течение годового цикла;
- расчленение и корреляция геологических разрезов скважин;
- установление интервалов водопротока в скважинах и решение других вопросов гидрогеологии;

- проведение фильтрационного контроля в основании и примыканиях плотин, а также некоторые другие задачи;
- уточнение модели водопроницаемости массива пород на участке солевого пласта (изучение фильтрационной неоднородности и анизотропности, определение типа движения подземных вод, изучение динамики фильтрационного потока),
- изучение влияния техногенных воздействий на изменение водопроницаемости горного массива (режимные наблюдения за динамикой фильтрационного потока, за температурой, изучение суффозионных явлений).

Метод термометрия скважин обладает высокой информативностью и возможностью изучения всего разреза скважин, включая обсаженные, зацементированные и безводные интервалы. Термометрический метод в фильтрационных исследованиях основан на выявлении аномалий геотермического поля, обусловленных конвективным теплопереносом. Форма аномалий геотермического поля, амплитуда и знак определяются геотермическими параметрами фильтрационного потока подземных вод, характером их взаимодействия с поверхностными водами, направлением и скоростью фильтрации.

Для изучения изменения температурного поля в зоне оголовка солевого пласта была выбрана термометрия. Как показывает опыты работ на подобных гидротехнических сооружениях наиболее эффективным и технологичным является гидрогеотермический метод с применением термисторов. Он обладает высокой информативностью и возможностью изучения всего разреза скважин, включая обсаженные зацементированные и безводные интервалы пьезометрических скважин. Гидрогеотермический метод в фильтрационных исследованиях основан на выявлении аномалий геотермического поля, обусловленных конвективным теплопереносом. Форма аномалий геотермического поля, амплитуда и знак определяются геотермическими параметрами фильтрационного потока подземных вод, характером их взаимодействия с поверхностными водами, направлением и скоростью фильтрации [3, с. 362].

На участке солевой завесы основании плотины в 1990 – 91 гг. были выполнены 10 циклов режимных геотермических наблюдения по 12 створам. Общее количество пьезометров, задействованных в исследованиях 28.

Гидрогеотермические исследования в скважинах пьезометрической сети выполнялись с помощью переносной скважинный термометр КТ – 1 и КТ – 3. Отличительной особенностью данного термометра является его широкий диапазон измеряемых температур.

Прибор может эксплуатироваться при проведении ГИС в средах с гидростатическим давлением до 10 Мпа, температурой до 50⁰С и содержанием серной кислоты до 50 г/л. Приборы имеют следующие

технические характеристики: диапазон измерения температуры от 0 до 50⁰С; постоянная времени тепловой инерции не более 2 секунд; диаметр прибора 42 мм; длина прибора 740 мм; вес прибора не более 4 кг.

Особенность методики проведения полевых работ заключалась в строгом соблюдении спуска термозонда сверху вниз, с целью минимального искажения температурного поля. При спуске термозонда в скважину, выполнялась термометрия с точечной регистрацией и с шагом 2 м. В интервалах резких изменений температур предусматривалась детализация с шагом 0,5 - 1 м. Измерения температуры производились по всему стволу пьезометрической скважины, включая сухую и обводненную его части.

Было произведено 10 циклов геотермических исследований по 11 створам (№№ 1, 2, 3, 4, 4^а, 5, 6, 6^а, 7, 8, 9). При обработке материалов было выявлено, что по некоторым пьезометрам не велось регулярные наблюдения. Причинами являются камнепад в левобережном склону, непогода и технические.

Обработка материалов произведено по следующим пьезометрам: цикл 5, 14 - по 14 пьезометрам, цикл 6 - по 13 пьезометрам, цикл 7 – по 15 пьезометрам, цикл 8, 9 – по 17 пьезометрам, цикл 10 – по 16 пьезометрам, цикл 11, 12, 13 – по 12 пьезометрам.

При обработке материалов геотермических исследований ствол каждого пьезометра условно было разбита на два интервала: воздушно – сухой и обводненный. В этих интервалах было определено диапазон изменения температуры ($T_{\text{мин}} \div T_{\text{макс}}$).

В воздушно – сухом интервале пьезометрических скважинах минимальная значения температуры равной -14.3 °С обнаружено в П-15^а в 9 цикле ($T_{\text{мин}} = -14.3$ °С), а максимальная значения температуры равной 30 °С обнаружено в П-18(П-19) в 5, 14 цикле и в П-29^а в 5 цикле ($T_{\text{макс}} = 30$ °С).

В обводненный части пьезометрических скважинах минимальная значения температуры равной 2,9 °С обнаружено в П-29 в 9 цикле ($T_{\text{мин}} = 2$ °С), максимальная значения температуры равной 17,5 °С обнаружено в П-20 в 7 цикле ($T_{\text{макс}} = 17,5$ °С).

Таким образом предел изменения температуры во всех выше приведенных циклах следующее:

$$T_{\text{мин}} = -14.3 \text{ °С}, T_{\text{макс}} = 30 \text{ °С}.$$

Для построения моделей температурного поля были выбраны аномальные циклы: девятый и четырнадцатый. Область солевого пласта в интервале глубин от кровли и ниже характеризуется температурой 13 °С в цикле 9 и температурой 14.5 °С – 15.0 °С в 14 цикле. Изотермы 14 цикла имеют сложную конфигурацию, вытянуты в направлении сверху вниз, а в верхней части разреза группируются в кольцевые локальные области (Рис. 1 и 2).

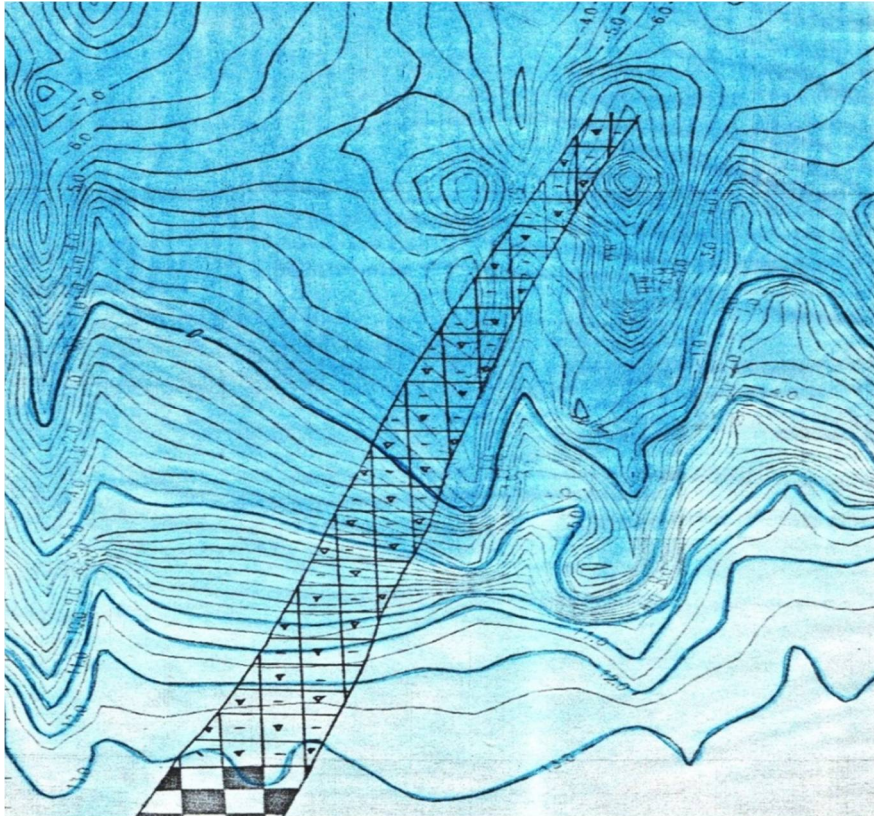


Рис. 1. Модель геотермического поля над оголовкой пласта соли.
Цикл 9, 11 -13 января 1991 г.

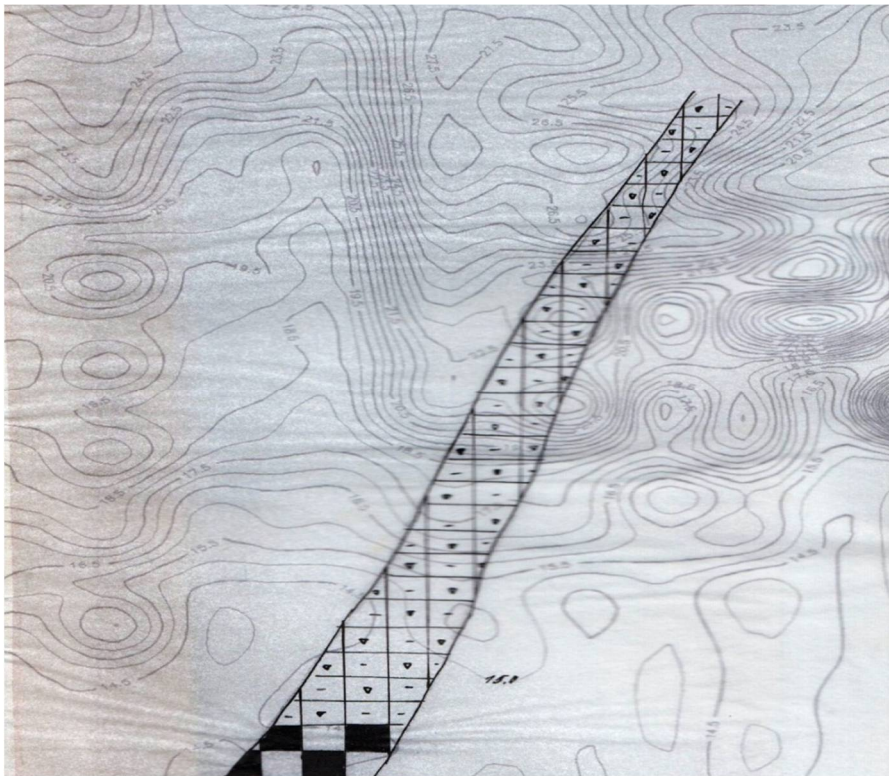


Рис. 2. Модель геотермического поля над оголовкой пласта соли.
Цикл 14, 25 -27 июля 1991 г.

В 2008 году началась работа по достройки Рогунской ГЭС и было решено в конце 2011 года возобновить геотермические исследования в основании плотины. Было произведено два цикла геотермических исследований в ноябре и декабре.

Термометрические исследования в скважинах пьезометрической сети выполнялись с помощью переносной аппаратуры (рис. 3), включающей скважинный преобразователь температуры измерительные струнные типа ПТС – 60 предназначенное для измерения температуры в элементах гидротехнических сооружений и измерительного прибора для снятия показаний преобразователя типа ПЦП-1(специализированный цифровой портативный периодомер).



Рис. 3. Скважинная термокаротажная установка

Принцип действия преобразователя основан на зависимости собственной частоты свободных колебаний струнного резонатора от его натяжения. Струнный резонатор представляет собой натянутую струну (тонкую стальную проволоку) вдоль продольной оси преобразователя, совершающую свободные затухающие синусоидальные колебания. Резонатор приводится в колебательное движение с помощью возбудителя колебаний, функции которого выполняет электромагнитное устройство.

Возбудитель колебаний трансформирует энергию электрического импульса запроса, поступающего от внешнего измерительного устройства в энергию колебаний резонатора.

Электромагнитное устройство преобразователя является обратимым и используется как для подачи возбуждающего импульса, так и для приема затухающих свободных колебаний, генерируемых резонатором (сигналы запроса и ответа передаются по одной и той же линии).

Частота переменной электродвижущей силы, генерируемая в электромагнитном устройстве колеблющейся струной, является информативным параметром выходного сигнала преобразователя.

Преобразователь содержит трубчатый чувствительный элемент и встроенный в него соосно струнный резонатор, причем чувствительный элемент и струна выполнены из материалов с различными коэффициентами линейного расширения. При изменении температуры в струне возникает дополнительное усилие, вызывающее изменение периода ее собственных колебаний, который измеряется вторичным регистрирующим прибором – периодомером. По изменению периода судят об измеряемой температуре. Зависимость между измеряемой температурой и выходным сигналом, для каждого преобразователя – индивидуальная и определяется градуировочной характеристикой вида :

$$Y = A/X^2 + B/X + C$$

где Y – значение измеряемой температуры, К ($^{\circ}$ С);

X – значение информативного параметра выходного сигнала (периода) преобразователя (показания измерительного прибора), мс;

A , B , C , - постоянные коэффициенты, определяемые по результатам градуировки преобразователя.

Термокаротажные исследования были проведены струнными преобразователями температуры типа ПТС – 60 с заводскими номерами 518 и 457.

На участке солевого пласта левого берега реки Вахш была выполнена режимные температурные наблюдения по 12 створам. Общее количество пьезометров, задействованных в исследованиях 29. Из них в 11 пьезометрах, по техническим причинам, исследования провести не удалось. Всего за 2011 год проведено 39 циклов термокаротажных исследований.

Пример изменения температуры в пьезометрах от сезонные (годовые) колебания солнечной активности приведены на рисунках 4 и 5.

Таким образом предел изменения температуры во всех выше приведенных циклах следующее:

$$T_{\text{мин}} = -1.348 \text{ }^{\circ}\text{C}, T_{\text{макс}} = 31.612 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

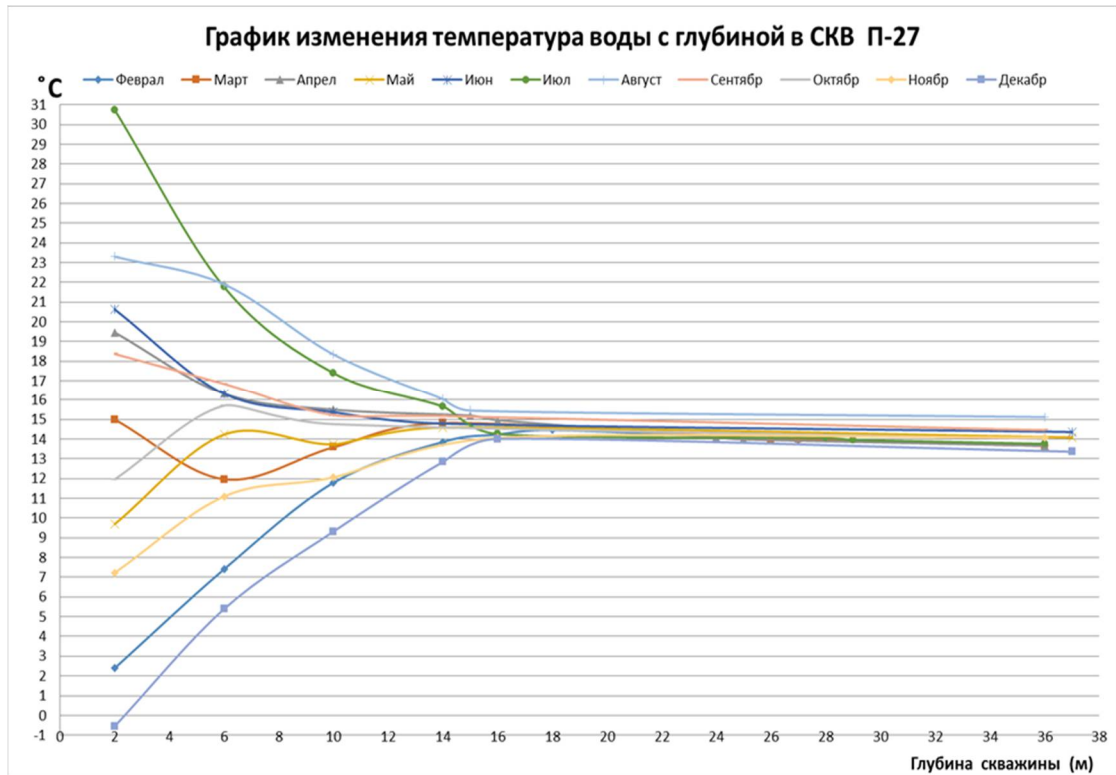


Рис. 4. График изменения температуры в пьезометрической скважине П-27

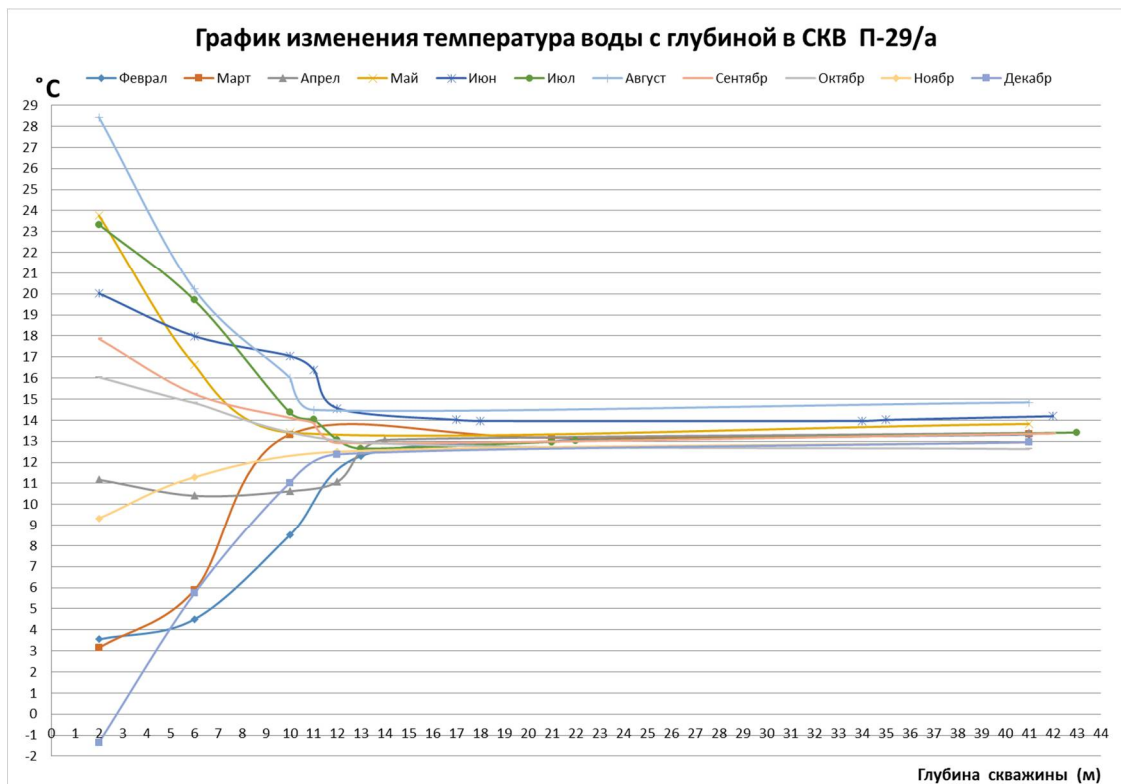


Рис. 5. График изменения температуры в пьезометрической скважине П-29^а

С учетом проведенных исследований в 1990 – 91 гг. и 2011 года предел изменения температуры в пьезометрических скважинах составляет:

$$T_{\text{мин}} = -14.3 \text{ }^{\circ}\text{C}, T_{\text{макс}} = 31.612 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Список литературы:

1. Давлатшоев С.К., Сафаров М.М. Кондуктометрический способ и аппаратура измерения уровня минерализации в пьезометрических сетях. Вестник технологического университета, Казань, №18, Т. 20, 2017, С. 45–52.

2. Давлатшоев С.К., Сафаров М.М. Автоматизированная система мониторинга гидрогеохимического режима в основании плотины. В сборнике: Энергосбережение и эффективность в технических системах. Материалы V Международной научно – технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов. 2018, С. 26–29.

3. Сафаров М.М., Давлатшоев С.К. Исследование концентрации подземных вод экспресс – кондуктометрическим методом. В сборнике: Энергосбережение и эффективность в технических системах. Материалы V Международной научно – технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов. 2018. С. 362–362.

ИЗМЕРЕНИЯ ДИАПАЗОН ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОСНОВАНИИ ПЛОТИНЫ РОГУНСКОЙ ГЭС

**Давлатшоев С. К.¹, д.т.н., профессор Кобулиев З. В.¹,
д.т.н., профессор Сафаров М. М.²**

¹Института водных проблем, гидроэнергетики и экологии АН РТ
734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, д. 14А,

²Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе
734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Бохтар, д. 35/1

¹ salomatda@list.ru; ² kobuliev@mail.ru; ³ mahmad1@list.ru.

MEASUREMENTS OF THE RANGE OF CHANGE OF THE DEGREE OF MINERALIZATION OF UNDERGROUND WATER IN THE BASIS OF THE DAM OF ROGUNSKAN

**Davlatshoev S.K.¹, grand ph.d., professor Kobuliev Z.V.¹,
grand ph.d., professor Safarov M.M.²**

¹ Institute of Water Problems, Hydropower and Ecology of the Academy of Sciences
of the Republic of Tajikistan

14A, Ayni str., Dushanbe, Republic of Tajikistan

² Dushanbe branch of Lomonosov Moscow State University
35/1, str. Bohtar, 734003, Dushanbe, Republic of Tajikistan

При возведении плотины Рогунской ГЭС особое внимание надо уделить обеспечению защиты породы основания от размыва и растворения. Детальное изучение свойств грунтов основания и принятие мер по их закреплению, уменьшению градиентов напора соответствующими противofильтрационными устройствами может полностью исключить развитие растворения соли и выщелачивания гипса, следовательно, и опасность разрушения плотины. В связи с этим, требуются надежные методы для ведения мониторинга, позволяющие своевременно оценить эффективность противofильтрационных мероприятий и сохранность солевого пласта. В статье приводятся исследования по изучению диапазон изменения степени минерализации подземных вод в зоне оголовка солевого пласта, для подготовки требования по созданию кондуктометрического прибора.

Ключевые слова: минерализация, солевая завеса, резистивиметрия, подземные воды.

When building the Rogun dam, special attention should be paid to protecting the base rock from erosion and dissolution. A detailed study of the properties of the foundation soils and the adoption of measures to fix them, reduce the pressure gradients by appropriate impervious devices can completely eliminate the development of salt dissolution and gypsum leaching, hence, the danger of dam failure. In this regard, reliable methods are required for monitoring, allowing timely assessment of the effectiveness of antifiltration measures and the preservation of the salt formation. The article provides a study on the range of changes in the degree of salinity of groundwater in the area of the salt-bed tip, to prepare the requirements for the creation of a conductometric instrument.

Keywords: mineralization, salt curtain, resistimetry, groundwater.

К настоящему времени накоплен огромный опыт и успешно ведётся строительство плотин с карстующимися карбонатными породами в основании плотин. Уникальной является Рогунская плотина, в основании которой залегает каменная соль. Анализ литературных данных по более, чем 30 плотинам, содержащим в основании гипс, показывает, что возникающие проблемы не всегда находили удовлетворительное решение. В зарубежной практике известны случаи катастроф, аварий, отказа от строительства при обнаружении в разрезах основания плотины отложения гипса.

Безопасность эксплуатации плотин на растворимых породах во многом определяют обоснованный выбор мероприятий по защите пород от растворения, контроль за их работой, а также организация наблюдений за развитием физико – химических процессов в основании плотины.

Проектом Рогунской ГЭС предусмотрено, что при возведении перемычки и переключения расхода реки Вахш по строительным туннелям может формироваться фильтрационные потоки вдоль солевого пласта. Учитывая пространственное положение и мощность солевого пласта в основании будущей плотины, в качестве сугубо временного мероприятия, до готовности основного комплекса защиты солевого пласта, было предложено создание специальной временной солевой завесы (ВСЗ).

Принцип работы такой завесы заключается в том, что вдоль солевого пласта, с обеих сторон, на длине защищаемого участка основания перемычки устраиваются солевые скважины, с подачей в них строго дозированного концентрированного рассола. Постоянное возмещение бытового солевого пласта в основании перемычки, создает устойчивую гидрогеохимическую среду и способствует сохранности солевого пласта.

Временная солевая завеса в виде двух рядов нагнетательных скважин выполнена вдоль левобережной части пласта соли. Рабочая часть скважин солевой завесы имеет диаметр 93 мм и длину 15 м. Шаг между скважины 6 м.

Скважины заполнены песчаным материалом, внутри которого проходит подающая рассол перфорированная труба.

Рассол с содержанием 280 – 310 г/л для подачи в скважины солевой завесы готовится на растворном узле из привозной соли и, перейдя через систему фильтров и отстойников, поступает на распределительный узел, откуда самотеком по системе трубопроводов подводится к нагнетательным скважинам.

Основные требования к временной солевой завесы проектом была предусмотрено:

- нагнетаемый рассол должен иметь концентрацию не менее 250 г/л NaCl, 3-5 г/л CaSO₄, содержание извести не более 3 г/л, крупность нерастворимых частиц не более 25 мм;

- система солевых скважин должна обеспечить образование шлейфа рассола вокруг солевого пласта с поддержанием в породном массиве концентрации не ниже естественных уровней.

В процессе эксплуатации сооружений временной солевой завесы контролировались следующие параметры:

- химический состав, концентрация, содержание взвеси и крупность нерастворимых частиц в приготавливаемом и закачиваемом в скважины рассоле;

- количество рассола, поглощаемого скважинами (приемистость скважин);

- уровни минерализации и химсостав подземных вод, формирующихся с обеих сторон солевого пласта;

- коррозионная стойкость материалов, применяемых в сооружениях солевой завесы.

Работа системы подачи рассола контролируется ежедневными измерениями поглощающей способности скважин, которое производится на входе в рассолоподающий трубопровод. Кроме того, на узле распределения рассола ежедневно фиксируется количество рассола, поданное в систему временной солевой завесы. Такой контроль требует новые методы и приборы позволяющий контроль в реальном масштабе времени.

С целью создания прибора кондуктометрического измерения для наблюдения за гидрогеохимическим режимом основания плотины на растворимых породах, необходимо исследовать диапазоны изменения температурного поля и степени минерализации подземных минерализованных вод по стволу скважины, определить минимальное, максимальное значение названных параметров и подготовить техническое требование к разработке метода и прибора кондуктометрического измерения [1, с. 47, 2, с. 28].

Результаты наблюдений за поглощающей способностью скважин временной солевой завесы представлены в таблице 1.

Изменения расхода рассола в рассолоподающих трубках

Вторая полугодие 1990 г.			Вторая полугодие 1990 г.		
Дата измерения	Лежачий бок	Висячий бок	Дата измерения	Лежачий бок	Висячий бок
04.07.90	25.27	53.73	06.06.91	17.76	31.31
11.07.90	13.38	46.72	13.06.91	14.63	40.39
18.07.90	10.30	16.93	18.06.91	14.82	33.70
25.07.90	21.06	35.25	27.06.91	22.02	30.30
08.08.90	20.18	36.55	03.07.91	18.43	50.23
07.09.90	26.98	23.99	12.07.91	16.89	48.92
20.09.90	25.66	33.39	17.07.91	17.90	48.88
22.09.90	26.21	48.30	23.07.91	13.84	39.46
27.09.90	30.22	50.98	29.07.91	22.25	51.56
03.10.90	21.61	40.75	07.08.91	32.37	53.56
10.10.90	23.45	37.85	14.08.91	28.67	34.81
17.10.90	27.58	36.19	21.08.91	26.82	46.66
26.10.90	28.14	37.92	28.08.91	17.61	30.86
31.10.90	30.91	39.87	04.09.91	16.52	34.46
			11.09.91	21.57	36.96
			18.09.91	18.86	25.69
			25.09.91	55.80	33.87
			02.10.91	21.23	23.18
			23.10.91	21.45	32.82
			11.11.91	20.45	29.64
Сум. Q	332.95	537.82	Сум. Q	439.89	757.71

Суммарный расход рассола по обеим сторонам Ионахшского разлома подтверждает ранее установленную повышенную проницаемость пород висячего бока по сравнению с лежачем.

Поглощающая способность породы висячего крыла по отношению к породе лежачего крыла в 1,5 – 1,7 раза выше.

Пьезометрическая наблюдательная сеть на участке временной солевой завесы (300 м) была представлена 12 – ю створами по 1 или 3 пьезометра в каждом. Расстояние между створами принято в пределах 17 – 30 м; расстояние между пьезометрами в створе не превышает 5 м. Общее количество пьезометров, задействованных в исследованиях 28.

Целью и задачи специальных гидрогеохимических исследований в зоне пласта соли является оперативный контроль гидрогеохимического режима:

- уточнение модели распределения минерализации подземных вод участке солевого пласта (изучение движения подземных фильтрационных потоков),

- изучение влияния техногенных воздействий на изменение подземных минерализованных вод,
- наблюдения за изменением поглощающей способности рассолоподающих скважин солевого экрана позволяющий изучать эффективности солезакщитных мероприятий.

Для изучения изменения минерализации в зоне оголовка солевого пласта была выбрана метод резистивиметрия, который является наиболее эффективным и технологичным геофизическим методом. Он обладает высокой информативностью и возможностью изучения обводненной части пьезометрической скважины. Резистивиметрия основана на выявлении гидрохимических аномалий, обусловленных сосредоточенными потоками фильтрующихся русловых вод, направленных в обходные строительные туннели.

Резистивиметрические исследования в скважинах пьезометрической сети выполнялась с помощью переносной аппаратуры, специальный трехэлектродный резистивиметр РСМ - 36. Отличительной особенностью данного резистивиметра является его широкий диапазон измеряемых удельных электрических сопротивлений электролитов от ультрапресных до рассолов.

Особенность методики проведения полевых работ заключалась в строгом соблюдении очередности выполнения выбранных методов. В первую очередь, с целью минимального искажения температурного поля, при спуске прибора в скважину, выполнялась термометрия с точечной регистрацией. Затем выполнялась резистивиметрия по той же схеме, но только в обводненном интервале пьезометров. В основном методика резистивиметрических исследований в скважинах носила традиционный характер и не отличалась от широко используемой в Институте Гидропроект.

Было произведено 10 циклов резистивиметрических исследований 11 створам (№№ 1, 2, 3, 4, 4^а, 5, 6, 6^а, 7, 8, 9). При обработке материалов было выявлено, что по некоторым пьезометрам не велось регулярные наблюдения. Причинами являются камнепад в левобережном склоне, непогода и технические.

Обработка материалов произведено по следующим пьезометрам: цикл 5, 7, 10 – по 15 пьезометрам, цикл 6, 11, 12, 13 – по 12 пьезометрам, цикл 8, 9 – по 16 пьезометрам и цикл 14 – по 14 пьезометрам.

Для анализа временных изменений минерализации подземных вод в районе солевого пласта было исследовано изменения минерализации с глубиной по каждому из 28 - ми пьезометров с указанием даты и номера цикла. Несмотря на вариации абсолютных значений, характер изменения минерализации с глубиной в целом сохраняется с начала и до конца исследований.

В результате проведенных исследований по определению предела изменения степени минерализации в пьезометрических скважинах выявлено: минимальное значение минерализации равной 6.2 г/л обнаружено в П-29 8 цикле ($C_{\text{мин}} = 6.2$ г/л), а максимальное значение минерализации равной 370.5 г/л в П-19^б в 10 цикле ($C_{\text{макс}} = 370.5$ г/л).

Таким образом предел изменения степени минерализации во всех выше приведенных циклах следующее:

$$C_{\text{мин}} = 6.2 \text{ г/л}, C_{\text{макс}} = 370.5 \text{ г/л}.$$

Начиная с 5 цикла (август 1990 г.) начинается плавное увеличение минерализации до января 1991 г., когда она достигает 241,9 г/л, затем происходит спад до 184,1 г/л (июнь 1991 г.), на протяжении 11, 12, 13 циклов (март, май, июнь 1991 г.) и в 14 цикле (июль) происходит понижение до 122,2 г/л. Режимный характер работы стали носить с 5 - го цикла, средняя минерализация по этому циклу была 156 г/л.

Для того, чтобы иметь представление об изменении минерализации подземных вод по глубине в зоне залегания солевого пласта рассмотрим результаты измерения 5 – го и 9 – го циклов. Эти циклы являются аномальными и характеризуются самыми низкими значениями минерализации ($C_{\text{ср}}$ (цикл 5) = 167,1 г/л, $C_{\text{ср}}$ (цикл 14) = 122,2 г/л,) и самым высоким значением минерализации ($C_{\text{ср}}$ (цикл 9) = 241,9 г/л), отмеченными за весь период исследований.

Для оценки распространения солевого облака вокруг пласта соли были построены модели минерализации подземных вод по двум аномальным циклам (рис. 1 и 2).

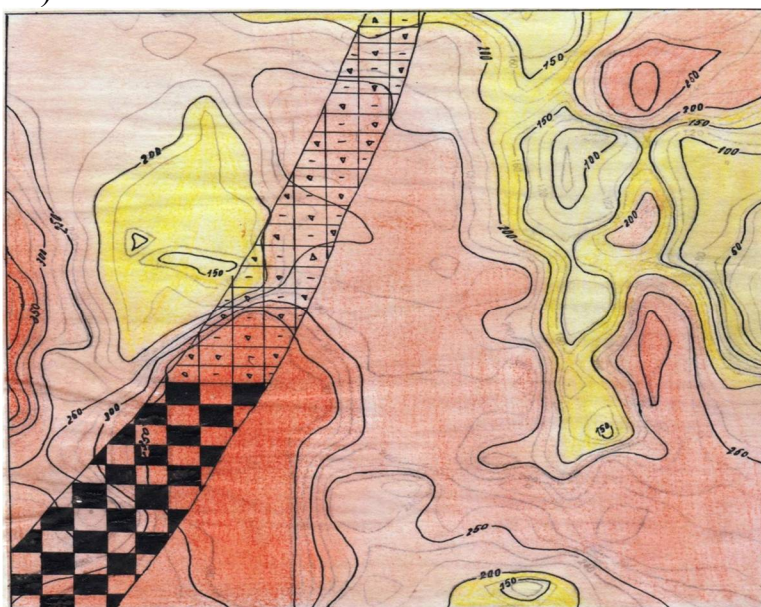


Рис. 1. Модель минерализации подземных вод на участке солевой завесы Рогунско ГЭС (Масштаб 1:200). Цикл 9, 11 - 13 января 1991 г.



Рис. 2. Модель минерализации подземных вод на участке солевой завесы Рогунско ГЭС (Масштаб 1:200). Цикл 14, 25 - 27 июля 1991 г.

Цикл 9 (январь 1991) охватывает период времени, когда минерализация подземных вод отличается максимальными значениями ($C_{\text{ср}} = 241,9$ г/л) и цикл 14 (июль 1991) - минимальными $C_{\text{ср}} = 122,2$ г/л.

Модель минерализации представляет собой условный разрез, сформированный путем совмещения в некоторую заданную плоскость 12 створов. Началом координат совмещения служит точка пересечения оси оголовка соли и кровли солевого пласта.

Модель минерализации подземных вод, построенная таким образом, отражает все детальные особенности распределения солевого облака на участке солевой завесы.

Область высоких значений минерализации ($C > 300$ г/л), существующая около солевого пласта (цикл 9) не имеет четкого контура. Висячем боку, примерно на глубине 10 м от кровли солевого пласта контур зоны "разъеден" менее минерализованными водами, фильтрующийся по трещинам напластования сверху вниз.

Зона пониженных значений минерализации (лежащий бок Ионахшского разлома) имеет довольно причудливые очертания с большим количеством локальных участков, характеризующихся экстремальными значениями минерализации на общем фоне $C = 200$ г/л.

В цикле 14 зона пониженных значений минерализации несколько сужает свои очертания, опускается ниже на 1,6 м, по сравнению с 9 циклом и приближается к высокоминерализованному околопластовому ореолу.

Помимо движения фильтрующихся вод сверху вниз по трещинам напластования пород солевой завесы, отмечаются фильтрационные явления в зоне оголовка пласта соли в интервале глубин между пригрузочной бетонной плитой и цементационной завесой.

Список литературы:

1. Давлатшоев С.К., Сафаров М.М. Кондуктометрический способ и аппаратура измерения уровня минерализации в пьезометрических сетях. Вестник технологического университета, Казань, №18, Т. 20, 2017, С. 45–52.

2. Сафаров М.М., Давлатшоев С.К., Исследование концентрации подземных вод экспресс – кондуктометрическим методом. В сборнике: энергосбережение и эффективность в технических системах. Материалы V Международной научно – технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов. 2018. С. 362.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕСНОЙ ВОДЫ ИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ПРОЦЕССАХ ТЕПЛО-МАССОПЕРЕНОСА

старший преподаватель Королева Ю.В., д.т.н. профессор Магомадов А.С.

ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет

350042, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

RECEIVING FRESH WATER FROM ATMOSPHERIC AIR IN THE PROCESS OF HEAT AND MASS TRANSFER

senior teacher Koroleva Yu.V., grand ph.d., professor Magomadov A.S.

Kuban State University of Technological

2, str. Moskovskaya, 350042, Krasnodar region, Krasnodar

В работе рассмотрены физико-математические модели процессов конденсации капиллярнопористой средой и сольватационной конденсации. Представлены возможности их применения к процессам тепло-массопереноса при получении воды из атмосферного воздуха с помощью пористого материала пропитанного солевым раствором.

Ключевые слова: Получение воды, сольватация, адсорбент, тепло-массоперенос, капилляр.

The paper considers the physico-mathematical models of condensation processes by a capillary-porous medium and solvation condensation. The possibilities of their application to the processes of heat and mass transfer during the production of water from atmospheric air with the help of a porous material impregnated with a saline solution are presented.

Keywords: Water production, solvation, adsorbent, heat and mass transfer, capillary.

Совершенствование технологий получения воды из воздуха с помощью солнечной энергии требует дальнейшего изучения теории и практики переноса массы и тепла на границе влажного воздуха и конденсированной воды. С этой целью рассмотрим молекулы пара,двигающиеся по направлению к поверхности, разделяющей жидкую и газообразную фазы. Пусть $dn = nf(v)dv$ – количество молекул в единице объема, имеющих абсолютную величину скорости в интервале от v до $v+dv$. Для того, чтобы частица, имеющая скорость в указанном интервале пересекала поверхность S в элементе телесного угла $d\Omega$ она должна находиться в объеме $dV = v \cos\vartheta S dt$, как показано на рисунке 1.

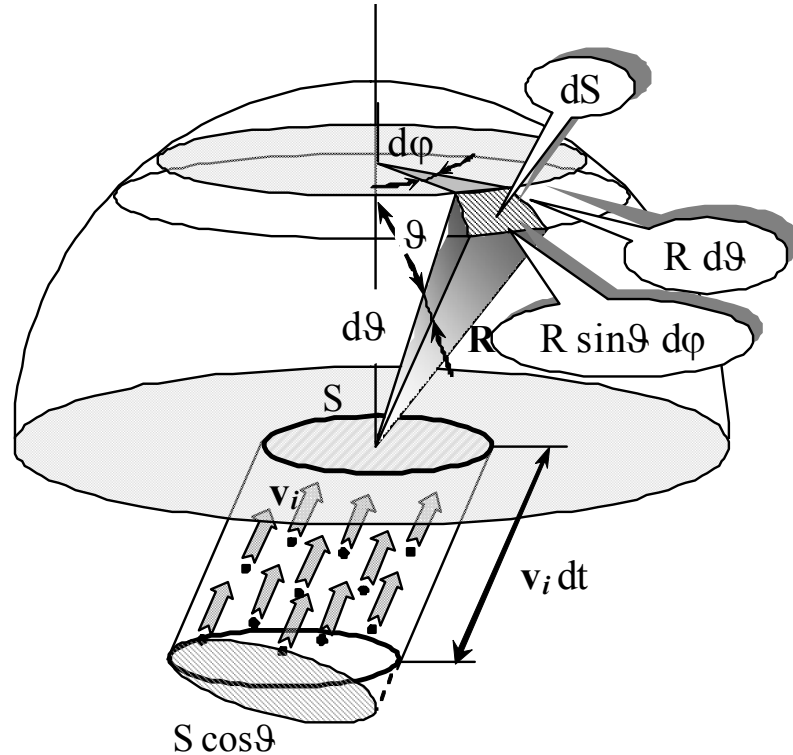


Рис. 1. Движение молекул пара по направлению к разделу жидкой и газообразной фаз

Учитывая равномерность распределения по направлениям, число частиц, пересекающих поверхность S в элементе телесного угла $d\Omega$ в единицу времени

равно $\frac{d^2 N}{dt} = \frac{S}{4\pi} dn \int v \cos \vartheta d\Omega$, где интегрирование

ведется по полупространству. Учитывая, что $d\Omega = \frac{dS}{R^2} = \frac{R \sin \vartheta d\varphi R d\vartheta}{R^2}$,

находим $\frac{d^2 N}{dt S} = v dn \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{v dn}{4}$. Интегрируя по всему пространству скоростей, находим количество молекул пара, приходящееся на единицу площади в единицу времени, пересекающих площадку в одном направлении

$$\frac{dN}{dt dS} = \frac{1}{4} \int v dn = \frac{1}{4} n \int_0^{\infty} v f(v) dv = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

Согласно молекулярно-кинетической теории средний модуль скорости равен

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

где μ – молярная масса пара, тогда поток молекул двигающихся из газовой фазы в жидкую равна

$$\frac{dN_1}{dt S} = n_1 \sqrt{\frac{RT_1}{2\pi \mu}}$$

На этот поток накладывается встречный поток молекул из жидкой фазы в газообразную:

$$\frac{dN_2}{dt S} = n_2 \sqrt{\frac{RT_2}{2\pi \mu}}$$

Умножив результирующий молекулярный поток на массу одной молекулы, и, учитывая, что $m_0 n = \rho$ парциальная плотность пара, получаем выражение для интенсивности конденсации:

$$j = \frac{dm}{dt S} = j_1 - j_2$$

В состоянии равновесия жидкости с паром $j = 0$, откуда находим:

$$j_2 = \sqrt{\frac{RT_2}{2\pi \mu}} \rho_s$$

$$j = \sqrt{\frac{R}{2\pi \mu}} (\sqrt{T_1} \rho - \sqrt{T_2} \rho_s) \quad (1)$$

где ρ_s – плотность насыщенного пара при температуре T_2 .

Учитывая, что $\rho \leq \rho_s$ и ρ_s растет с ростом температуры, из последней формулы следует, что для конечной интенсивности конденсации, следует поддерживать жидкую фазу при более низкой температуре, чем газообразную, что приводит к необходимости охлаждения и снижает эффективность пароулавливания. Этого можно избежать, применяя в качестве жидкой фазы раствор нелетучего вещества, например, соли. Согласно законам Рауля, для идеальных растворов давление насыщенного пара над раствором уменьшается пропорционально молярной концентрации растворителя:

$$P_s = (1 - iX_B) P_{0s}, \quad (2)$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, позволяющий учитывать электролитическую диссоциацию,

P_s, P_{0s} – парциальные давления насыщенного пара при наличии и в отсутствии растворенного вещества (B),

$$X_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} -$$

молярная доля растворенного вещества с учетом диссоциации.

Подставляя в (2) выражение давления через плотность $P = \frac{\rho}{\mu} RT$, получаем:

$$j = \sqrt{\frac{R}{2\pi\mu}} (\sqrt{T_1}\rho - \sqrt{T_2}(1-iX_B)\rho_{0s}) \quad (3)$$

Будем считать, что процесс конденсации протекает в изотермическом

режиме, вводя относительную влажность $\varphi = \frac{\rho_1}{\rho_{0s}}$, получаем:

$$j = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_{0s} (\varphi + iX_B - 1) \quad (4)$$

В формуле (4), относительную влажность пара φ и молярную концентрацию X_B следует понимать локально, на границе раздела двух сред. Вследствие конечной скорости протекания процесса конденсации, относительная влажность пара φ и молярная концентрация X_B вблизи границы будут уменьшаться (раствор разбавляется конденсируемой влагой, а пар – непроникающим через поверхность воздухом). Вследствие сказанного, формулу (4) следует применять совместно с уравнениями массопереноса в жидкой и газообразной фазах. В каждой из фаз один из компонентов (растворенный компонент и воздух) не проникают через межфазную поверхность, а два других (влага и пар) могут свободно переходить из одной фазы в другую, поэтому массоперенос в жидкости и газе описывается аналогичным образом. Будем для краткости, обе фазы именовать раствором, два первых компонента – растворенным веществом, а два других – пермеатом [1, с. 946].

Рассмотрим раствор, ограниченный полупроницаемой (селективной) поверхностью S . Будем считать, что эта поверхность полностью задерживает растворенный компонент и пропускает пермеат, который под действием конденсации проникает через селективную поверхность.

Плотность раствора $\rho = \rho_1 + \rho_2$, где ρ_1 и ρ_2 - парциальные плотности растворенного вещества и пермеата, соответственно

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = 0, (i=1, 2). \quad (5)$$

Определим скорость среды, как скорость центра масс компонентов

$$\mathbf{v} = \frac{\rho_1 \mathbf{v}_1 + \rho_2 \mathbf{v}_2}{\rho}, \quad (6)$$

тогда, складывая уравнения (5) для $i=1, 2$, получаем уравнение неразрывности среды

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (7)$$

Таким образом, вместо двух уравнений (5) ($i=1, 2$) можно рассматривать уравнение (7) и уравнение (5) для $i=1$. Введем концентрацию $c = \rho_1/\rho$. Полагая,

что полная, конвективная и кондуктивная скорости растворенного вещества удовлетворяют закону Фика

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v} - \frac{D}{c} \nabla c, \quad (8)$$

преобразуем уравнение (5) к следующему виду:

$$\rho \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c \right) - \nabla \cdot (\rho D \nabla c) = 0 \quad (9)$$

Сделаем допущение о постоянстве суммарной плотности тогда уравнения (3), (5) принимают следующий вид:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c - D \nabla^2 c = 0 \quad (11)$$

Рассмотрим условие на границе S . Так как растворенное вещество не проникает через границу, то для него справедливо равенство

$$v_{1n}|_S = 0 \quad (12)$$

С помощью закона Фика (4) это равенство преобразуем к следующему виду

$$\left[cv_n - D \frac{\partial c}{\partial n} \right]_S = 0 \quad (13)$$

Выберем на поверхности жидкости, соприкасающейся с влажным воздухом, элементарный участок площадью dS , как показано на рисунке 1. Среднее количество молекул пара, пересекающих единицу площади поверхности в единицу времени со всех направлений полупространства, внешнего по отношению к поверхности раздела фаз

$$j = \left\langle \frac{dN}{ds dt} \right\rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \quad (14)$$

где: n – объемная концентрация молекул пара,

$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$ – средняя тепловая скорость молекул воды.

Умножая формулу обе части формулы (14) на массу одной молекулы воды m_0 и, учитывая, что $m_0 n = \rho$ (плотность пара), получим выражение для соответствующей массы молекул воды при тепловом движении:

$$j_m = \frac{dm}{ds dt} = \frac{1}{4} \rho \langle v \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \rho \quad (15)$$

Рассмотрим процесс поглощения влаги с момента, когда поверхность сорбента покрыта жидкостью. На поверхности жидкости поток молекул, движущихся со стороны газовой фазы j_{m2} , складывается со встречным потоком молекул, покидающих жидкую фазу j_{m1} . Пусть T_1 – температура

жидкости, T_2 – температура газовой среды (в общем случае отлична от T_1). Тогда, интенсивность конденсации пара равна:

$$j_k = \frac{dm_k}{dS dt} = j_{m2} - j_{m1} = \sqrt{\frac{R}{2\pi\mu}} (\sqrt{T_2} \rho_2 - \sqrt{T_1} \rho_1)$$

Здесь: ρ_2 – парциальная плотность молекул пара, движущихся по направлению к поверхности раздела фаз, ρ_1 – парциальная плотность молекул пара, покидающих жидкую среду [2].

В состоянии динамического равновесия, когда пар является насыщенным, количество молекул, испаряющихся с поверхности, уравнивается количеством молекул, конденсирующихся на ней. В этом случае, плотность пара ρ_1 равна плотности насыщенного пара при температуре T_1 – ρ_{s1} . Тогда, в соответствии с предыдущей формулой,

$$j_k = \sqrt{\frac{R}{2\pi\mu}} (\sqrt{T_2} \rho_2 - \sqrt{T_1} \rho_{s1}). \quad (16)$$

Рассмотрим жидкость, находящуюся в равновесии со своим паром. Молекула пара, находящаяся в непосредственной близости к поверхности жидкости с внешней стороны имеет избыточную потенциальную энергию A_0 , по отношению к молекуле, находящейся внутри жидкости. Тогда, согласно распределению Больцмана, плотность жидкости $\rho_{ж}$ и плотность насыщенного пара ρ_s связаны формулой Больцмана:

$$\rho_s = \rho_{ж} \exp\left(-\frac{A_0}{kT}\right) = \rho_{ж} \exp\left(-\frac{A_0 N_A}{RT}\right). \quad (17)$$

Преобразуем данное выражение, используя табличные величины. Для образования одного моля насыщенного пара при температуре T следует затратить количество тепла $Q = q\mu$, где q – удельная теплота парообразования. Согласно первому закону термодинамики $Q = A + \Delta U$, где A – работа по расширению одного моля насыщенного пара $A = RT$, ΔU – изменение внутренней энергии одного моля вещества при переходе через поверхностный слой $\Delta U = A_0 N_A$. В результате, получаем: $q\mu = RT + A_0 N_A$. Тогда, выражение (17) принимает следующий вид:

$$\rho_s = \rho_{ж} \exp\left(1 - \frac{q\mu}{RT}\right). \quad (18)$$

Изменим вид выражения (16). Для этого опустим в нем индекс «2», означающий газовую фазу (пар), а индекс «1» заменим на «с» (конденсат). Затем, вынесем за скобки ρ_s, T :

$$j_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s \left(\varphi - \sqrt{\frac{T_c \rho_{sc}}{T \rho_s}} \right). \quad (19)$$

Здесь: $\varphi = \frac{p}{\rho_s} = P/P_s$ – относительная влажность воздуха вдали от конденсата,

ρ_{sc} – плотность насыщенного пара в непосредственной близости к конденсату при температуре конденсата T_c .

Выражая упругость насыщенного пара через его плотность с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона

$$P_s = \frac{\rho_s}{\mu} RT \quad (20)$$

Формула (19) описывают влагообмен между газовой и жидкой фазами, которые могут иметь различные температуры. Проанализируем формулу (19) в отношении возможности конденсации. Из формулы следует, что для того, чтобы имела место конденсация влаги ($j_K > 0$) необходимо, чтобы

$$\frac{\rho_{sc}}{\rho_s} < \varphi \sqrt{\frac{T}{T_c}}, \quad (21)$$

т.е. плотность насыщенного пара над сорбентом должна быть существенно ниже, чем вдали от него. Следует отметить, что при конденсации пара выделяется тепло испарения, поэтому $T_c \geq T$, что усиливает отмеченное обстоятельство [3, с. 92].

Указанное требование лежит в основе двух способов конденсации влаги: 1) капиллярная конденсация поверхностью вещества с развитой капиллярно-пористой структурой, 2) конденсация на поверхности раствора соли. Последний способ назовем сольватационным. Возможна также и комбинация этих способов. Оба этих способа приводят к уменьшению ρ_{sc} по отношению к обычному, «невозмущенному» значению этого параметра ρ_{sc0} . Это уменьшение будем характеризовать посредством коэффициента изменения плотности насыщенного пара

$$d = \frac{\rho_{sc}}{\rho_{sc0}}. \quad (22)$$

С помощью этого параметра перепишем равенство (18) в следующем виде:

$$j_K = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s \left(\varphi - d \sqrt{\frac{T_c}{T}} \frac{\rho_{sc0}}{\rho_s} \right). \quad (23)$$

Рассмотрим вначале первый способ. Необходимым условием капиллярной конденсации является смачиваемость стенок капилляров, пор или микротрещин сорбента жидкостью. В результате адсорбции стенки покрываются молекулами пара с образованием тонкой пленки, которая на границе с паром образует вогнутые мениски поверхностного слоя. На каждую молекулу пара, находящуюся в непосредственной близости к вогнутой к поверхности действует большее количество молекул, чем со стороны плоской поверхности, поскольку в сферу действия молекулярных сил попадает большее количество молекул жидкости. В результате чего, возникает

дополнительная сила притяжения молекул пара к жидкости, что приводит к уменьшению плотности насыщенного пара. Это явление описывается законом Томсона (Кельвина)

$$\ln \frac{P_{s0}}{P_s} = \frac{\mu}{\rho_{ж}RT} (P_{s0} - P_s - \sigma K), \quad (24)$$

где: P_{s0} – давление насыщенного пара над плоской поверхностью,
 P_s – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью,
 σ – коэффициент поверхностного натяжения,

K – кривизна поверхности. Для вогнутой поверхности эта величина считается отрицательной. В общем случае, $K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$, где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны. Для цилиндрического капилляра радиуса r в случае полного смачивания (несмачивания) $|K| = \frac{2}{r}$. Для неполного смачивания с краевым углом θ , $|K| = \frac{2 \cos \theta}{r}$. Отношение $\frac{\rho_{s0}}{\rho_s} = \frac{P_{s0}}{P_s}$ удовлетворяет уравнению (24).

Рассмотрим типичный случай, относительно небольшой кривизны, когда $\sigma|K| \ll P_{s0}$. В этом случае, P_s мало отличается от P_{s0} : ($\frac{P_s}{P_{s0}} \ll 1$) и можно применить приближенную формулу: $\ln 1 + x \approx x$, ($|x| \ll 1$). Тогда, $\ln \frac{P_s}{P_{s0}} = \ln(1 + \frac{P_s - P_{s0}}{P_{s0}}) \approx \frac{P_s - P_{s0}}{P_{s0}}$, откуда после преобразования уравнения (23) находим:

$$P_s - P_{s0} = \frac{\mu P_{s0}}{\rho_{ж}RT} (P_s - P_{s0} + \sigma K) = \frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж}} (P_s - P_{s0} + \sigma K); (P_s - P_{s0}) \left(1 - \frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж}}\right) = -\frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж}} \sigma;$$

$$P_s = P_{s0} + \frac{\rho_{s0}}{\rho_{ж} - \rho_{s0}} \sigma K \quad (25)$$

Пренебрегая ρ_{s0} по сравнению с $\rho_{ж}$ в знаменателе и, переходя к насыщенному пару при температуре конденсата (T_c), преобразуем последнее выражение к следующему виду:

$$\frac{P_{sc}}{P_{sc0}} = 1 + \frac{\rho_{sc} \mu \sigma |K|}{\rho_{ж} P_{sc0}}. \quad (26)$$

Выражая давление насыщенного пара через его плотность, согласно уравнению Менделеева–Клапейрона, получаем, учитывая, что в случае смачивания ($K < 0$):

$$\frac{\rho_{sc}}{\rho_{sc0}} = 1 - \frac{\rho_{sc} \mu \sigma |K|}{\rho_{sc0} \rho_{ж} RT_c},$$

откуда находим выражение для коэффициента d капиллярной конденсации [4, с. 466]:

$$d_{\text{кап}} = \frac{\rho_{sc}}{\rho_{sc0}} = \frac{1}{1 + \frac{\mu \sigma |K|}{\rho_{ж} RT}} \quad (27)$$

Рассмотрим упрощающее предположение об изотермичности конденсации, что справедливо при достаточно медленном процессе. В этом случае, $T = T_c$, $\rho_{sc} = \rho_{sc0}$ и формула (24) принимает следующий вид:

$$j_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s (\varphi - d_{\text{кап}}). \quad (28)$$

Придадим формуле (27) несколько иной вид:

$$d_{\text{кап}} = \frac{1}{1 + \frac{a}{r}}, \quad (29)$$

где $a = \frac{2\mu\sigma}{\rho_{ж}RT}$ – характерный радиус капилляра, при котором действует эффект капиллярной конденсации, назовем его *радиусом действия капиллярных сил*. Для воды, при $T = 283 \text{ K}$ (10°C), $a = 1,14 \text{ нм}$.

С помощью данной величины, оценим возможность конденсации капиллярно-пористой средой за счет капиллярного эффекта. Из выражения (16) следует, что для конденсации влаги ($j_k > 0$), необходимо, чтобы $d_{\text{кап}} < \varphi$, откуда следует неравенство:

$$r < \frac{a}{\frac{1}{\varphi} - 1}. \quad (30)$$

Изобразим на графике зависимость предельного радиуса капиллярной конденсации r_{max} от относительной влажности φ (рисунок 2):

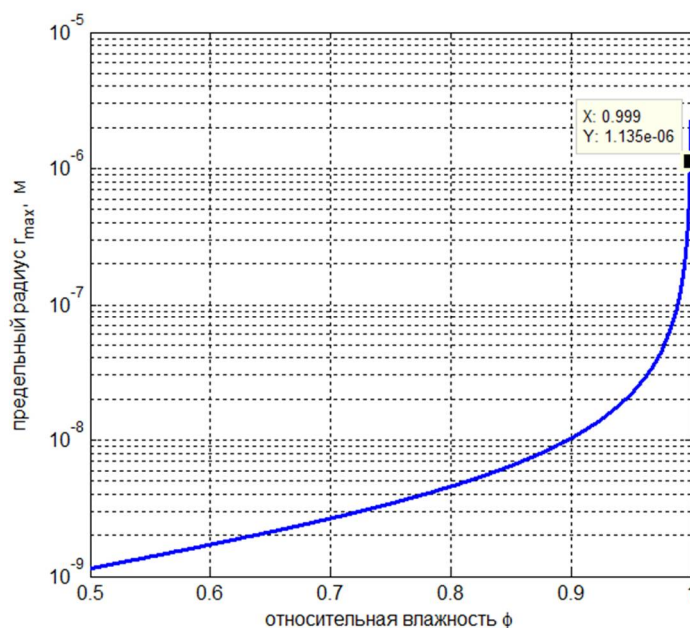


Рис. 2. График зависимости предельного радиуса капиллярной конденсации r_{max} от относительной влажности φ

Из данного графика видно, что для того, чтобы сказывался эффект конденсации на капиллярах микронных размеров, необходима достаточно высокая влажность ($\varphi \geq 99,9\%$). При заполнении капилляров водой вогнутые мениски становятся плоскими и капиллярный эффект прекращается.

При больших, чем r_{max} радиусах, капиллярный эффект становится несущественным, поскольку капиллярные силы не могут обеспечить конденсацию влаги. Однако и в этом случае, пористая среда с развитой поверхностью может быть использована для улавливания влаги. Для этого, ее температура должна быть понижена до точки росы. Это явление издавна используется при получении воды из воздуха в засушливых или маловодных областях. Для этой цели применяли кучи щебня, расположенные на твердом водоупорном основании. Влага в ночные или утренние часы оседала на щебне, стекала вниз и отводилась по гончарным трубам в специальную емкость. Такие устройства существовали еще в начале прошлого века вблизи Феодосии в Крыму. Остатки подобных устройств обнаружены в Сахаре, восточном побережье Каспия, Каракумах, горных районах Италии и др. Этот же, по сути, эффект, основанный на сочетании осаждения влаги ночью и испарении в дневные часы, лежит в основе следующего способа. Пористый или песчаный грунт в ночные часы пропитывается росой естественным образом, благодаря чему в глубине имеется достаточное количество влаги. Для ее извлечения в дневное время роется ямка, на ее дно ставится котелок, сверху ямка покрывается прозрачной пленкой, которой придается вид конусообразной воронки. Солнечные лучи, падая на дно и стенки ямки, испаряют влагу, которая превращается в насыщенный пар. Пленка, благодаря своей прозрачности, нагревается в значительно меньшей степени, чем находящийся под ней пар, благодаря чему пар конденсируется на пленке и стекает по каплям в котелок.

Из сказанного следует, что в отсутствие насыщенного состояния пара метод капиллярной конденсации является неэффективным, в отличие от второго из упомянутых выше методов [5, с. 279].

Второй предлагаемый вариант конденсации – сольватационный. Данный метод заключается в том, что влага из воздуха оседает на пропитанную солью пористую основу. Вначале, в результате адсорбции или иного процесса, на поверхности основы образуется первичная пленка насыщенного раствора соли. Этот раствор обладает повышенной гигроскопичностью и способен интенсивно поглощать влагу из воздуха даже в случае неполного насыщения ($\varphi < 1$).

Как известно, растворы нелетучих веществ обладают следующими коллигативными (т.е. зависящими только от числа молей, но не от природы растворенных веществ) свойствами:

- понижение давления насыщенного пара над поверхностью раствора

$$\frac{P_{s0} - P_s}{P_{s0}} = \frac{v'}{v}, \quad (31)$$

где P_{s0} – давление насыщенного пара над чистым растворителем,

P_s – давление насыщенного пара над раствором,
 ν – количество молей растворителя в объеме раствора,
 ν' – количество молей растворенного вещества

- повышение температуры кипения раствора

$$\frac{T'_{кип} - T_{кип}}{T_{кип}} = \frac{\nu' R}{\nu \mu q_{пар}}, \quad (32)$$

- понижение температуры замерзания раствора

$$\frac{T'_{кр} - T_{кр}}{T_{кр}} = -\frac{\nu' R}{\nu \mu q_{кр}}, \quad (33)$$

где T – температура (кипения/кристаллизации) чистого растворителя (воды),

T' – температура (кипения/кристаллизации) раствора,

$q_{пар}$ – удельная теплота парообразования,

$q_{кр}$ – удельная теплота кристаллизации.

Законы (31), (32), (33) носят название законов Рауля. Эти законы являются следствием закона Вант-Гоффа

$$P_{осм} = \frac{\nu'}{\mu \nu} RT, \quad (34)$$

который описывает осмотическое давление, действующее, на полупроницаемую мембрану, свободно пропускающую растворитель и задерживающую растворенное вещество. Это давление приводит к стремлению растворителя, проникать через мембрану, разбавляя раствор до тех пор, пока давление внутри сосуда с растворителем не уравнивается осмотическое. Осмотическое давление численно равно давлению идеального газа, с такой же концентрацией молекул, что и раствор вещества, задерживаемого мембраной [6, с. 167].

Указанное следствие объясняется тем, что свободная поверхность раствора, подобно мембране задерживает нелетучее растворенное вещество, которое участвуя в тепловом движении, воздействует на поверхность и, как бы «растягивая» объем жидкости, уменьшает количество испаряющихся молекул, сдвигая равновесие в сторону уменьшения давления насыщенного пара.

Уравнения (31-33), строго говоря, выполняются для растворов неэлектролитов, в которых одна молекула вещества до растворения соответствует одной молекуле растворенного вещества. В растворах электролитов в результате процессов диссоциации и гидратации имеет место набор ионов, недиссоциированных молекул и ассоциированных агрегатов, ведущих себя как отдельные молекулы. В результате, эффект, описываемый законами Рауля и Вант-Гоффа становится более сильным. Чтобы учесть это обстоятельство, вводят поправку – изотонический коэффициент Вант-Гоффа – i , показывающий, во сколько раз изменяется количество

нелетучих частиц в растворе по сравнению с количеством молекул растворимого вещества. С помощью этого коэффициента, в уравнениях (31-33), описывающих коллигативные свойства растворов, следует произвести подстановку [7, 8 с. 153, с. 239]

$$v' = iv_0, \quad (35)$$

где v_0 —количество молей растворимого вещества.

Значение i обычно достаточно трудно определить априори, к тому же он может зависеть от концентрации и температуры раствора. Поэтому, для определения i (или истинного v') следует воспользоваться экспериментальным методом с помощью закона (32) (эбуллиоскопия) или (33) (криоскопия).

Получим с помощью (31) выражение для коэффициента изменения плотности насыщенного пара (31) за счет сольватации:

$$\frac{\rho_s}{\rho_{s0}} = \frac{P_s}{P_{s0}} = 1 - \frac{v'}{v} = 1 - \frac{iv'_0}{v}$$

$$d_{coll} = 1 - \frac{iv'_0}{v}. \quad (36)$$

Данное выражение следует подставить в формулу (11) в качестве d , для получения интенсивности конденсации j_k . Аналогично (16), получим выражение для интенсивности конденсации в изотермическом режиме

$$j_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \rho_s (\varphi - d_{coll}), \quad (37)$$

откуда легко получить условие сольватационной конденсации:

$$\varphi > 1 - \frac{iv'_0}{v}. \quad (38)$$

Как видим, метод сольватационной конденсации, в отличие от капиллярной, может успешно применяться при влажности существенно меньшей, чем 100% .

Список литературы:

1. Чердниченко В.Г., Магомадов А.С. Физико-математическая постановка нестационарной задачи формирования концентрационно-поляризационного слоя в баромембранных процессах. – М.: Обозрение прикл. и промышл. матем., 2009. – Т. 16. – Вып. 5. – с. 946–947.

2. Чердниченко В.Г., Магомадов А.С., Королева Ю.В. Движение молекул в двухфазной системе жидкость–пар на поверхности насыщенной жидкостью адсорбента [Электронный ресурс] Обозрение прикладной и промышленной математики: сб. материалов XIV Всероссийский симпозиум по прикладной и промышленной математике (весенняя сессия), Йошкар-Ола, 2013 г. Т20. №3. Режим доступа:

<http://www.tvp.ru/conferen/vsppm14/novio017.pdf>. – (Дата обращения: 08.05.2019).

3. Магомадов А.С., Королева Ю.В. Процессы тепло-массопереноса при получении воды из воздуха с использованием солнечной энергии. Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ: сб. материалов III Международная научно-техническая конференция, Санкт-Петербург, 2015 г. – С. 92.

4. Магомадов А.С., Королева Ю.В. Альтернативный метод получения пресной воды на основе возобновляемых источников энергии. Технические и технологические системы (ТТС-14): сб. материалов 6-й Международной науч.-техн. конф., Краснодар, 2014 г. – С. 463–470.

5. Магомадов А.С., Королева Ю.В. Процессы переноса влаги в адсорбционно-десорбционном методе получения воды. Технические и технологические системы (ТТС-15): сб. материалов 7-й Международной науч.-техн. конф., Краснодар, 2015 г. – С. 278–283.

6. Магомадов А.С., Королева Ю.В. Адсорбционно-десорбционный метод получения воды из воздуха. Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте: сб. труды XXII Международной конф., Новороссийск, 2015. – С. 166–168.

7. Королева Ю.В., Магомадов А.С. Получение пресной воды в процессах тепло-массопереноса. Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте: сб. труды XXVI Международной конф., Новороссийск, 2018. – С. 153–154.

8. Магомадов А.С., Королева Ю.В., Манукян А.И. Процессы улавливания влаги воздуха посредством использования пористого вещества. Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ: сб. материалов IV Международ. научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 2017 г. – С. 236–244.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ И НУКЛЕАЦИИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ

д.ф.-м.н. Анисимов М.П.¹, д.т.н. Шишкин Н.Е.²

¹ Конструкторско-технологический институт научного
приборостроения СО РАН
630058, Новосибирск, ул. Русская д. 41

² ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
630090, Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, д. 3

¹ anisimovmp@mail.ru, ² shishkin@itp.nsc.ru

INFLUENCE OF SURFACE FORCES AND NUCLEATION ON THE INTENSITY OF EVAPORATION A DROP OF WATER

grand ph.d. Anisimov M.P.¹, grand ph.d. Shishkin N.E.²

¹ Technological Design Institute of Scientific Instrument Engineering SB RAS
41, Russkaya Str., 630058, Novosibirsk, Russia

² Institute of Thermal Physics named after S.S. Kutateladze Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences

1, Lavrentiev avenue, 630090, Novosibirsk, Russia

Проведен анализ испарения капель воды, содержащие поверхностно-активное вещество (ПАВ) - додецилсульфат натрия, сопоставлено с опытами по испарению капель с чистой водой. Экспериментальное исследование скорости испарения капли и температуры ее поверхности показало, что добавление поверхностно активного вещества в базовую жидкость (вода) усиливает поверхностное натяжение, что и приводит к сдерживанию массообмена, повышению средней температуры в капле. Интенсивность парообразования существенно уменьшается в 1,5 – 2 раза.

Ключевые слова: зародыши пара, температура на поверхности капель, скорость испарения капли.

An analysis of the evaporation of water droplets containing a surfactant (sodium surfactant) - sodium dodecyl sulfate is compared with experiments on the evaporation of droplets with pure water. An experimental study of the evaporation rate of a droplet and the temperature of its surface showed that the addition of a surfactant to the base liquid (water) enhances the surface tension, which inhibits mass transfer and increases the average temperature in the droplet. The intensity of vaporization is significantly reduced by 1.5 - 2 times.

Keywords: vapor nuclei, temperature on the surface of droplets, droplet evaporation rate.

Интенсивность испарения жидких пленок и капель определяется многими факторами, в том числе силами поверхностного натяжения на межфазовой границе. Добавка поверхностно-активного вещества (ПАВ), изменяющего величину поверхностного натяжения, позволяет активно воздействовать на переход жидкости в пар.

По мнению авторов [1], влияние добавки ПАВ на рост коэффициентов теплоотдачи при стекании жидких пленок по вертикальной стенке связано с пенообразованием, а не с поверхностным натяжением. Для капель жидкости ситуация более сложная по сравнению с пленочным течением. Дело в том, что размер капли в процессе испарения уменьшается, приводя к изменению характера циркуляционного движения внутри капли, ее состава и поверхностного натяжения. При этом на поверхности капли может формироваться монослой нерастворимых веществ из состава ПАВ, либо адсорбируемых из окружающего газа. Это отмечено в серии работ [2–7], результаты которых экспериментально и теоретически свидетельствуют о значительном снижении скорости испарения по сравнению с чистой жидкостью. Соответственно качественно по иному изменяется во времени и температура поверхности капли с добавкой ПАВ [6,7].

Большое влияние на закономерности тепломассопереноса оказывает состав ПАВ, а также температура газа, в который происходит испарение капель. Так по данным работы [8] для капель воды при добавлении поливидона (PVP) происходит интенсификация скорости испарения. Этот эффект авторы объясняют прежде всего изменением поверхностного натяжения капель [9]. Существенное значение на скорость испарения оказывает и концентрация ПАВ, о чем наглядно свидетельствует большое число сценариев развития массообменных процессов при вариации состава ПАВ [6].

Многочисленными и систематическими исследованиями авторов было показано, что при испарении капель различных жидкостей температура на поверхности неравномерна и обусловлена в основном внутренними процессами в каплях и не зависела от скорости обтекающей среды. Из анализа тепловизионных фотографий с помощью специальной программы, позволяющей сканировать снимки, было предположено, что неоднородность температуры на поверхности капли вызывается флуктуационными выбросами пара в локальных центрах. Несомненно, циркуляционное движение внутри капли оказывает значительное влияние на образование паровых пузырьков, их миграцию к межфазной границе. В работе [10] было визуализировано внутреннее течение в каплях спирта и воды. Если для спирта оно было существенным, то для воды вихревое движение была весьма слабой.

Основное исследование испарения капель воды проведено на установке, схематически показанной на рис. 1. Воздух низкой влажности (менее 2%) подавался со скоростью $1 \div 5$ м/с, степень турбулентности составляла $\sim 5,5\%$, температура струи изменялась в диапазоне $\sim 20 \div 100^\circ\text{C}$. Чтобы скомпенсировать силу тяжести и избежать срыва капли с нити, поток направлялся вертикально снизу вверх.

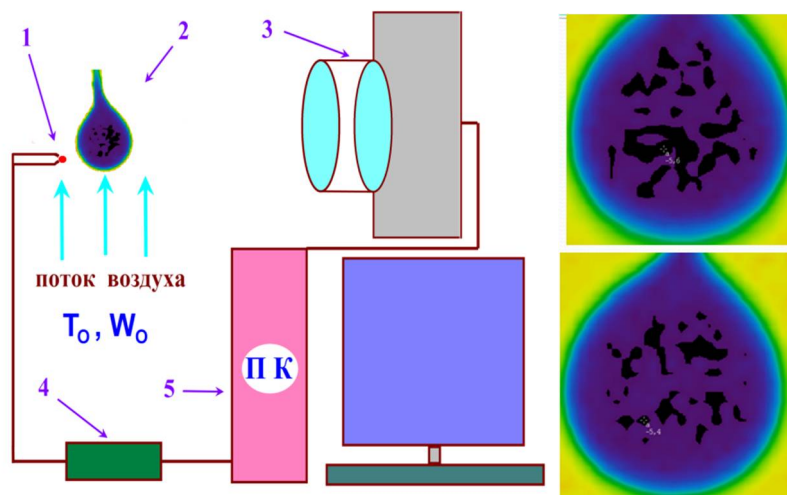


Рис. 1. Схема аэродинамической установки и вид капель
 1 – термопара, 2 - подвешиваемая капля жидкости, 3 – тепловизор с микронасадкой, 4 – блок оцифровки и сбора сигналов термопары, 5 – персональный компьютер

Жидкости с помощью шприца выдавливались на кончик асбестовой нити, видимый размер нити не превышал 250 мкм, что существенно минимизировало теплоприток к объекту исследования. Начальный диаметр капли был равен ~ 2 мм. В качестве добавки поверхностно-активного вещества послужил Додecilсульфат Na, называемый также Лаурилсульфат Na, который относится к анионным ПАВ [11]. Его химическая формула $\text{C}_{12} \text{H}_{25} \text{O} \text{S} \text{O}_3^- \text{Na}^+$. Он нетоксичен, используется в зубных пастах, пищевой промышленности, в моющих растворах. Хороший смачиватель и пенообразователь. Для опытов использовался $\text{C}_{12} \text{H}_{25} \text{O} \text{S} \text{O}_3 \text{Na}$ растворенный в дистиллированной воде в концентрации $[5 \text{ м / л}] 10^{-3}$, что соответствовало массовой концентрации 0.15 %. Более подробное описание методики эксперимента и погрешностей измерения представлено в работах [12, 13].

Были проведены измерения температуры поверхности и размера капель, как чистой воды, так и содержащие ПАВ, при изменении скорости и температуры обтекающей струи воздуха с помощью тепловизионной камеры Thermo Tracer TH7102MV. На основе анализа термографических снимков, представленных на рис. 1 справа, а также предлагаемой методики,

определялось количество паровых зародышей и их изменение с течением времени.

Для оценки температурной неравномерности на поверхности выделялись круговые области, чтобы устранить краевые искажения, и для каждого снимка для этой области определялись гистограммы распределения температуры. Фиксировались значения минимальной, средней и максимальной температуры на поверхности.

Важное значение имеет измерения минимальной температуры и сопоставление её с известными данными об адиабатической температуре испарения разных жидкостей.

На рис. 2 представлены опыты с различными жидкостями, и во всех измерениях минимальная температура практически совпадает с адиабатической (пунктирные линии). Равенство этих значений означает справедливость оценки температуры на межфазной границе и признание, что она неравномерна на поверхности.

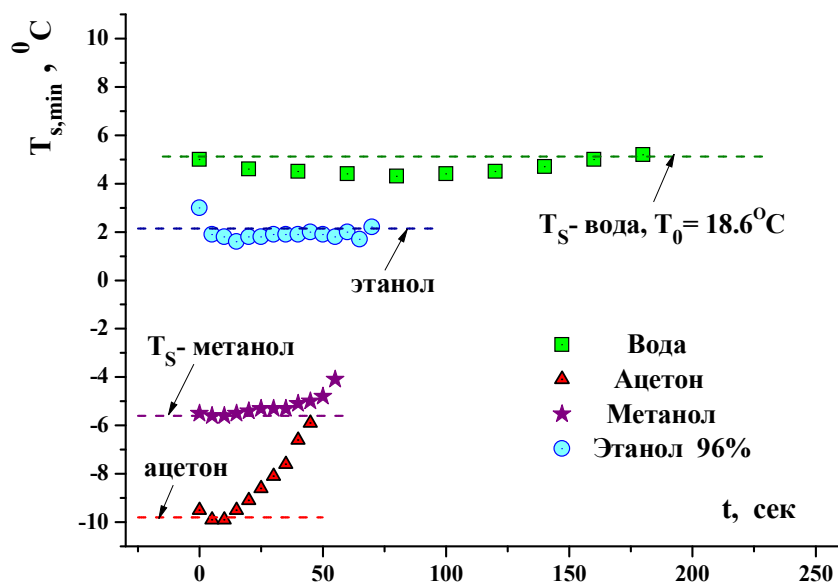


Рис. 2. Величина минимальной температуры на поверхности капель

Анализ поверхности капель по гистограммам температуры показал значительное влияние ПАВ на характер её изменения в процессе испарения. Если для капель чистой воды средняя температура и вместе с ней её минимальные значения быстро стабилизируются и сохраняются с течением времени, то при наличии додецилсульфата натрия температура поднималась в 1,5 – 2 раза (рис. 3).

Можно предположить, что с увеличением концентрации частиц на поверхности замедляется испарение жидкости и как следствие — подъём температуры.

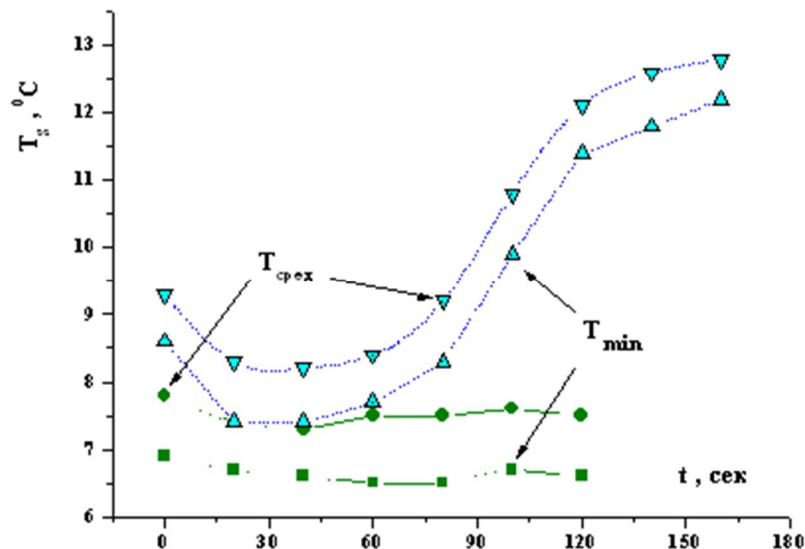


Рис. 3. Температура поверхности испаряющихся капелек - темные точки – чистая вода, светлые – содержащие 0.15% ПАВ; $T_c = 19.8^{\circ}\text{C}$, $V_c = 3.2 \text{ м/с}$

Наглядным подтверждением насколько уменьшается испарение капелек с добавкой ПАВ иллюстрируется на рис. 4. Здесь показано изменение видимого размера капелек с течением времени.

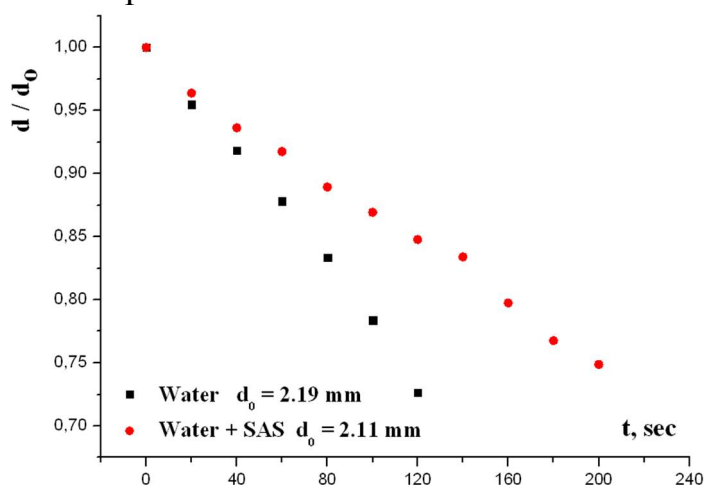


Рис. 4. Влияние ПАВ на уменьшение диаметра капелек

Средний массовый коэффициент испарения с межфазной границы j определялся из видимого размера, с последующим расчетом объема V и площади поверхности S капли. Плотность жидкости определялась исходя из средней температуры, полученной по гистограммам. Таким образом,

$$j = \frac{\rho}{S} \frac{dV}{dt}, \text{ кг/м}^2 \quad (1)$$

Расчет интенсивности испарения показан на рис. 5, где сопоставлены эксперименты с различными температурами и скорости воздушной струи.

Заметно явное замедление в 2 - 3 раза испарение каплей с растворенным ПАВ, при разной температуре воздушного потока.

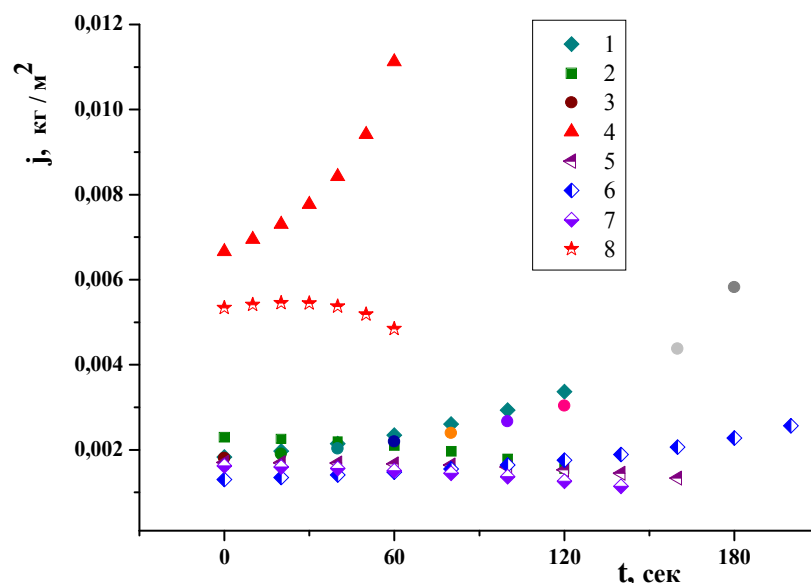


Рис. 5. Интенсивность испарения с поверхности каплей воды: точки 1-4; с добавлением ПАВ: - 5-8; в опытах 1-3, 5-7, $T_0 \sim 19,8 \text{ }^\circ\text{C}$, 4, 8 - $76 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_0 \sim 2,0 \text{ мм}$

Сканирование тепловизионных кадров по уровню температуры обнаруживает локальное уменьшение температуры на поверхности. Это позволяет заключить, что происходит выброс паровых пузырьков. За счет фазового перехода, температура в этих точках понижается до температуры адиабатического испарения данной жидкости (рис. 2).

Количество паровых зародышей N , выходящих из капли, подсчитывалось для ограниченной окружностью площадки, Был введен k – фактор формы, позволяющий оценить число центров вскипания в расчете на всю поверхность капли. Учитывалось время экспозиции кадров, было принято $\tau = 0,25 \text{ сек}$. Таким образом, количество центров вскипания n для единичной площадки размерами мм^2 определялось по формуле вида

$$n = N \cdot k / (\tau \cdot S) \quad (2)$$

Количество паровых зародышей слабо меняется при испарении между собой как капля чистой воды, так и с добавлением ПАВ. Отличие наблюдается при обтекании потоками с различной температурой, как это видно из рис. 6. Для наглядности опыты при одной температуре аппроксимировались и на рисунке нанесены пунктирными линиями.

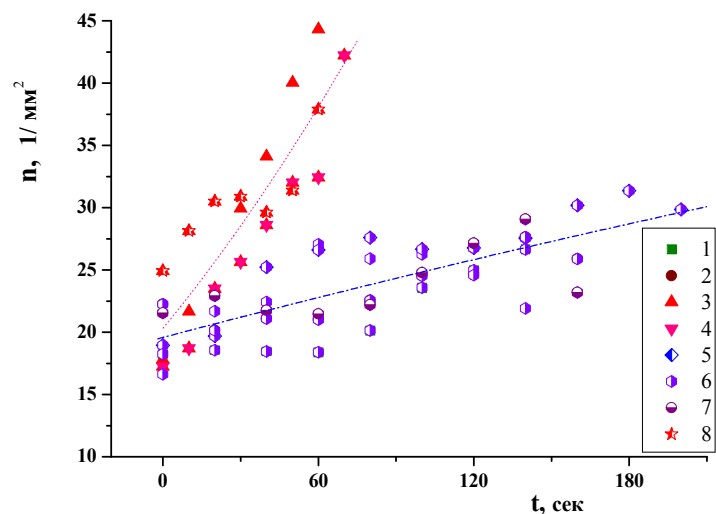


Рис. 6. Плотность выхода паровых пузырьков из капли: 1-4, с добавлением ПАВ: 5-8; в экспериментах 1-2, 5-7 $T_0 \sim 19,8^\circ\text{C}$, 3-4, 8 - 78°C

На основании имеющихся данных о массоуносе жидкости из капель (рис. 5) и количества паровых пузырьков, выходящих с поверхности (рис. 6) была сделана попытка определить среднюю массу пузырьков, фонтанирующих из капли. Результаты этих расчетов представлены на рис. 7.

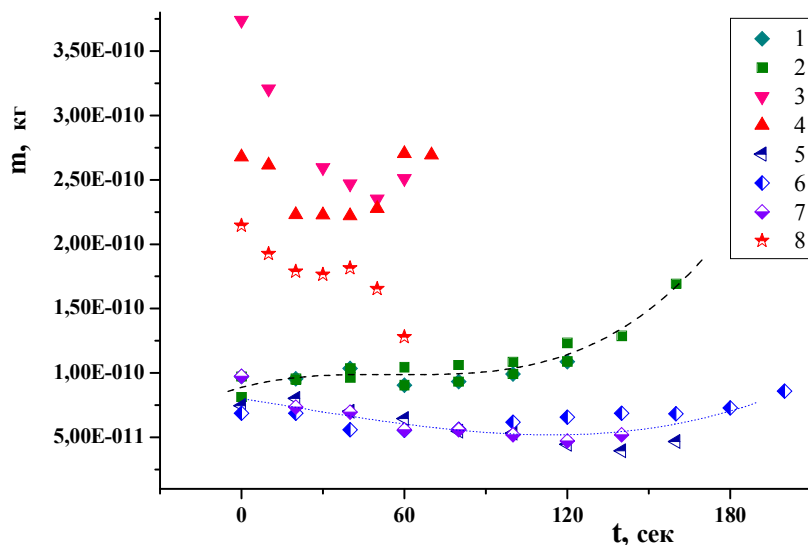


Рис. 7. Средняя масса пузырьков пара, вышедшая с поверхности капли воды и с капель, содержащих ПАВ. Обозначения указаны на рис. 6

Масса пузырьков зависит от многих факторов. При небольших температурах обдувающего газа, она остается постоянной, и только с уменьшением размера капель, приближением к полному испарению её масса возрастает. С добавлением ПАВа в начальный момент, когда активные частицы перемешены по всему объему капли, их масса практически совпадает с массой, полученной в опытах с чистой водой. В последующие моменты

времени активное вещество концентрируется на межфазной границе, создается поверхностное натяжение, затрудняющее массообмен. Средняя масса пузырьков меньше более чем в 2 раза, чем в сопоставимых условиях для капель чистой воды (рис. 7).

При высоких температурах влияние ПАВ уменьшается: жидкость интенсивнее перемешивается, ослабляются поверхностные силы натяжения. Но и в этих условиях ($T_0 \sim 80^\circ\text{C}$) масса пузырьков выходящих с поверхности капель с добавкой ПАВ (точки 8, рис. 7) заметно меньше, чем при испарении чистой жидкости (опыты под номерами 3, 4).

Опытное исследование скорости испарения капли и температуры ее поверхности показало, что добавление поверхностно активного вещества в базовую жидкость (вода) усиливает поверхностное натяжение, что и приводит к сдерживанию массообмена, повышению средней температуры в капле. Интенсивность парообразования существенно уменьшается в 1,5 – 2 раза. Проведенная оценка средней массы парового пузырька, вышедшего с поверхности капли воды, содержащей ПАВ, меньше в тех же пределах массы пузырьков, выходящих из капель чистой воды.

Список литературы:

1. Basit H. Shan and Ron Darby. The effect of evaporative heat transfer in vertical film flow // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* – 1973. – V. 16. – P. 1889 – 1903.
2. Bradley R.S. The rate of evaporation of micro-drops in the presence of insoluble monolayers // *J. Colloid. Sci.* – 1955. – V. 10. – P. 571 – 575.
3. Дерягин, Б.В. О влиянии монослоев на испарение капель / Б.В. Дерягин, С.П. Баканов, Ю.С. Кургин // *ДАН.* – 1960.- Т. 135, № 6. – С. 1417–1420.
4. Борзилов, В.А. Влияние ПАВ на рост и испарение капли / В.А. Борзилов, Н.В. Клепикова, В.М. Меркулович // *Метеорология и гидрол.* 1979. – № 5. – С. 41 – 48.
5. Дерягин, Б.В. Нестационарное испарение капли, покрытой адсорбционным слоем / Б.В. Дерягин, Ю.С. Кургин // *ДАН.* – 1964. – Т. 155, № 3. – С. 644 – 646.
6. Sadd P.A., Lamb J.A., Clift R. The effect of surfactants on heat and mass transfer to water drops in air // *Chemical Engineering Science.* – 1992. – V. 47. No 17/18. – P. 4415 – 4424.
7. Mohsen A. Hashem. Effect of surfactants on mass transfer coefficients of single liquid drops // *Alexandria Engineering Journal.* – 2005. – V. 44. – P. 477 – 486.

8. Chen R.-H., Phuoc T. X., Martello D. Effect of nanoparticles on nanofluid droplet evaporation // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* – 2010. – V.53. – P. 3677 – 3682.
9. Chen R.-H., Phuoc T. X., Martello D. Surface tension of evaporating nanofluid droplets // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* – 2011. – V.54. – P. 2459 – 2466.
10. Radhakrishnan S., Srivathsan N., Anand T.N.C., Bakshi Shamit. Influence of the suspender in evaporating pendant droplets. // *Int. J. Thermal Science* 140 (2019). – P. 368–376.
11. Поверхностно – активные вещества и моющие средства. // Справочник под редакцией Абрамзона А.А. Москва. 1993 г.
12. Терехов В.И., Терехов В.В., Шишкин Н.Е., Би К.Ч. Экспериментальное и численное исследования нестационарного испарения капель жидкости // *Инж. физ. журн.* – 2010. – №5. – С. 829 – 836.
13. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Испарение капель воды с углеродными нанотрубками. *Письма в ЖТФ.* – 2012. – Том 38. Вып. 1. – С. 51 – 57.

V МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Современные методы и средства исследований
теплофизических свойств веществ»

Сборник трудов

Научный редактор Баранов Игорь Владимирович

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

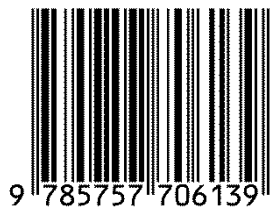
Подписано в печать 01.11.2019

Заказ № 4243

Тираж 50 экз.

Отпечатано в 197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр., д. 49

ISBN 978-5-7577-0613-9



9 785757 706139

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр. 49