

Вестник ОИВТ РАН
Том 13 №1 (2024)



Вестник
Объединенного института
высоких температур

Vestnik Obedinennogo Instituta Vysokih Temperatur

Том 13

2024

ВЕСТНИК ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Рецензируемый научный журнал "Вестник ОИВТ РАН" – электронное научное издание, созданное в 2018 г. Журнал публикует оригинальные исследования и обзоры по следующим тематикам:

- низкотемпературная плазма,
- теплофизические свойства веществ,
- теплообмен и физическая газодинамика,
- горение и детонация,
- экстремальные состояния вещества,
- проблемы энергетики,
- методы экспериментальных исследований и измерений.

Главный редактор: академик РАН Петров О.Ф.

Редакционная коллегия:

д.ф.-м.н. Амиров Р.Х.,
д.ф.-м.н. Андреев Н.Е.,
член-корр. РАН Вараксин А.Ю.,
д.ф.-м.н. Васильев М.М.,
д.ф.-м.н. Гавриков А.В.,
д.ф.-м.н. Ерёмин А.В.,
д.ф.-м.н. Жук А.З.,
д.т.н. Зейгарник Ю.А.,
д.ф.-м.н. Киверин А.Д.,
д.ф.-м.н. Кобзев Г.А. (зам. главного редактора),
д.ф.-м.н. Левашов П.Р.,
д.ф.-м.н. Морозов И.В.,
д.ф.-м.н. Стегайлов В.В.,
к.ф.-м.н. Хищенко К.В.,
д.ф.-м.н. Храпак А.Г.

Адрес редакции:

125412, Москва, ул. Ижорская 13, стр.2

Тел.: (495) 485-94-09

e-mail: vestnik@jiht.ru

<http://vestnik.jiht.ru>

Свидетельство о регистрации СМИ Эл № ФС 77 - 74107 от 29.10.2018 выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Содержание

Низкотемпературная плазма

Кузнецов С. В., Электронные токи ионно-звукового солитона 4

Теплообмен и физическая газодинамика

Васильев Н. В., Зейгарник Ю. А., Вавилов С. Н., Лиджиев Е. А., Яньков Г. Г., Минко К. Б., Экспериментальное и численное исследование эволюции одиночного пузыря при кипении недогретой воды 9

Залкинд В. И., Низовский В. Л., Низовский Л. В., Щигель С. С., Гетерогенная нуклеация при вскипании перегретой воды в конфузорно-диффузорном сопле: развитие расчетной модели 12

Горение и детонация

Ефремов В. П., Обручкова Л. Р., Влияние диаметра примесных частиц на инициирование газовой детонации ударными волнами 19

Дракон А. В., Еремин А. В., О влиянии галогенсодержащих соединений на процесс саморазложения ацетилена 24

Экстремальные состояния вещества

Котюхов А. В., Термодинамический критерий нейтральной устойчивости ударных волн в релятивистской и классической гидродинамике 30

Проблемы энергетики

Дусман П. А., Колотинский Д. А., Локально равновесная термодинамическая модель растворения хромистой шпинели в расплаве свинца-висмута 36

Разное / Междисциплинарные проблемы

Жук А. З., Беляев Г. Е., Бородин Т. И., Киселева Е. А., Школьников Е. И., Туганов В. Н., Вальяно Г. Е., Магний-воздушная батарея повышенной мощности для заряда свинцово-кислотных и литий-ионных аккумуляторов .. 46

Электронные токи ионно-звукового солитона

С. В. Кузнецов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: svk@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 7 марта 2024 г.

Аннотация. В кинетическом подходе для описания движения электронной компоненты неизо-термической плазмы и при использовании уравнений гидродинамики для описания движения ионов в одномерной геометрии показано, что наряду с движением ионов и потоком захваченных электронов в направлении распространения ионно-звукового солитона в плазме также существует ток пролетных электронов, который обратен по знаку к току захваченных электронов. Установлено, что во всем диапазоне скоростей ионно-звукового солитона эти токи сопоставимы по величине. <https://doi.org/10.33849/2024101>

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазменное образование в виде нелинейной уединенной ионно-звуковой волны в неизо-термической плазме впервые было предсказано в работе [1]. Следующий шаг в развитии исследований по этой тематике был сделан в работе [2], в которой было показано, что уединенные ионно-звуковые волны представляют собой особый тип установившихся нелинейных волн, в которых возрастание скорости участков их профиля вследствие нелинейных эффектов компенсируется уменьшением их скорости из-за дисперсии.

В работах [1, 2], а также во многих последующих, и в учебных пособиях (см. напр., [3–7]) для демонстрации в одномерной геометрии возможности существования ионно-звукового солитона в неизо-термической плазме зависимость плотности ионов от скалярного потенциала электрического поля солитона определялась из гидродинамических уравнений, описывающих их движение, а зависимость плотности электронов от потенциала определялась с помощью распределения Больцмана. Такой подход объяснялся тем, что в неизо-термической плазме фазовая скорость ионно-звуковой волны много меньше тепловой скорости электронов, но много больше тепловой скорости ионов. Подстановка этих зависимостей в одномерное уравнение Пуассона определяла исходное уравнение для скалярного потенциала продольного электрического поля, описывающее нелинейную ионно-звуковую волну и, в частности, солитон, как ее вырожденный случай.

Другой подход на основе кинетического описания движения электронов был продемонстрирован в работе [8]. В данном исследовании были выявлены новые особенности солитонов в разреженной бесстолкновительной неизо-термической плазме. Оказалось, что в кинетическом описании наряду с электронами, свободно пролетающими через область солитона, существуют и такие электроны, которые совершают финитное движение в потенциальной яме солитона. Эти электроны, которых еще называют захваченными, существенно влияют на форму солитона и его характеристики, поскольку их функция распределения по энергии в потенциальной яме определяет зависимость плотности электронной компоненты плазмы от потенциала солитона.

Вопрос о характере распределения захваченных электронов по энергии в потенциальной яме солитона в значительной степени является неопределенным. Из работы [9] известно, что для электростатических

продольных волн с захваченными электронами вид распределения электронов, находящихся в потенциальной яме, может быть выбран достаточно произвольно. Поэтому на практике в каждой конкретной работе по ионно-звуковым солитонам с захваченными электронами функция их распределения по энергии или скоростям определялся согласно тем или иным соображениям касательно процесса возбуждения ионно-звуковой волны. Например, в работе [8] функция распределения электронов по скоростям определена из условия адиабатического захвата электронов в потенциальную яму солитона, которая считается неподвижной ввиду того, что тепловая скорость электронов много больше скорости распространения солитона в плазме. В результате этого исследования была определена такая зависимость от потенциала плотности электронов, которая отличается от выражения, получаемого при использовании для электронов распределения Больцмана.

Такой результат указывает на то, что модель, используемая для описания электронной компоненты бесстолкновительной неизо-термической плазмы, существенно определяет характер ее движения в поле солитона. В связи с этим возникает вопрос о правомерности изначально принятого допущения, что движение солитона столь мало влияет на функцию распределения по скоростям электронов, что им можно пренебречь. Задачей настоящей работы является устранение данного недочета с целью получения более точного представления о токах заряженных частиц в плазме, сопровождающих движение в ней ионно-звукового солитона.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В проводимом исследовании в качестве среды, в которой распространяется ионно-звуковой солитон, рассматривается бесстолкновительная неизо-термическая плазма, электронная компонента которой характеризуется температурой T_e , а ионы плазмы считаются холодными. Для описания движения электронной компоненты плазмы будем использовать уравнение Власова. Движение ионной компоненты плазмы опишем в гидродинамическом приближении.

Рассмотрим задачу о распространении солитона в одномерной геометрии. Для решения задачи удобнее перейти в систему координат, в которой солитон неподвижен. В соответствии с этим в данной системе координат на неподвижный солитон будет набегать поток

ионов. Для определенности выберем направление движения ионов вдоль оси z справа налево, при этом на бесконечности вдали от солитона скорость потока ионов $-V$, где $V > 0$, их плотность n_0 .

Как известно из [5–7], ионно-звуковой солитон представляет собой такое плазменное образование, в котором потенциал его продольного электрического поля всюду положительный. Поэтому для электронов плазмы ионно-звуковой солитон является потенциальной ямой. Электроны, приходящие в область солитона из бесконечности, называются пролетными, потому что они находятся в области, занимаемой солитоном, конечное время. Пролетные электроны вдали от солитона в выбранной системе отсчета имеют максвелловское распределение по скоростям, сдвинутое на скорость V :

$$f_e = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi T_e/m_e}} \exp\left\{-\frac{m_e(u_e + V)^2}{2T_e}\right\}, \quad (1)$$

где m_e — масса электрона, u_e — скорость электронов в волновой системе отсчета, в которой солитон неподвижен, n_0 и T_e — их концентрация и температура в энергетических единицах. Но, в отличие от ионов, электроны будут проходить область солитона, двигаясь как справа налево, так и наоборот, поэтому выражение (1) описывает распределение электронов по скоростям с обеих сторон солитона вдали от него. Уравнение Власова для функции распределения электронной компоненты плазмы в волновой системе отсчета имеет вид:

$$u_e \frac{\partial f_e}{\partial \xi} + \frac{|e|}{m_e} \frac{d\phi}{d\xi} \frac{\partial f_e}{\partial u_e} = 0, \quad (2)$$

где $|e|$ — заряд электрона, ϕ — скалярный потенциал электрического поля солитона, $\xi = z - Vt$ — пространственная координата в волновой системе отсчета.

Решая уравнение Власова с учетом условия (1), для пролетных электронов в области солитона получаем функцию распределения по скоростям в виде:

$$f_e = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi T_e/m_e}} \exp\left\{-\frac{m_e\left(-\sqrt{u_e^2 - \frac{2|e|\phi}{m_e}} + V\right)^2}{2T_e}\right\} \quad (3)$$

при условии

$$u_e \leq -\sqrt{\frac{2|e|\phi}{m_e}} \quad (4)$$

для электронов, пролетающих область солитона справа налево, и

$$f_e = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi T_e/m_e}} \exp\left\{-\frac{m_e\left(\sqrt{u_e^2 - \frac{2|e|\phi}{m_e}} + V\right)^2}{2T_e}\right\} \quad (5)$$

при условии

$$u_e \geq \sqrt{\frac{2|e|\phi}{m_e}} \quad (6)$$

для электронов, пролетающих область солитона слева направо.

Далее, интегрируя полученное распределение (3), (5), по скорости электронов, можно записать концентрацию пролетных электронов $n_{e,f}$ в области солитона в зависимости от потенциала в виде:

$$n_{e,f} = n_0 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{x^2 + \hat{\beta}^2}{2}\right\} \operatorname{ch}(\hat{\beta}x) \frac{xdx}{\sqrt{x^2 + (2|e|\phi)/T_e}}, \quad (7)$$

где $\hat{\beta} = V \sqrt{\frac{m_e}{T_e}}$.

Уравнения, описывающие движение ионов в гидродинамическом приближении, имеют вид:

$$\frac{d(n_i u_i)}{d\xi} = 0, \quad (8)$$

$$m_i u_i \frac{d(u_i)}{d\xi} = -|e| \frac{d\phi}{d\xi}, \quad (9)$$

где n_i — концентрация ионов и принято, что ионы с массой m_i имеют заряд $|e|$.

Интегрируя эти уравнения с учетом условий на бесконечности, получаем выражение для концентрации ионов в области солитона в зависимости от потенциала в виде:

$$n_i = \frac{n_0 V}{\sqrt{V^2 - (2|e|\phi)/m_i}}, \quad (10)$$

где предполагалось, что вне области солитона плазма квазинейтральна.

3. УРАВНЕНИЕ СОЛИТОНА И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Из [5–7] известно, что ионно-звуковой солитон представляет собой локализованное в пространстве образование, перемещающееся с постоянной скоростью по плазме в виде возмущения концентрации заряженных частиц компонент плазмы и продольного электрического поля. Поэтому в общем виде солитон описывается уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\phi}{d\xi^2} = -4\pi \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\phi), \quad (11)$$

где ρ_{α} — плотность заряда частиц сорта α , составляющих плазму. Конкретно в данном случае под сортами частиц подразумеваются ионы и электроны. Последние разделяются на две группы — пролетные, концентрация которых определяется соотношением (7), и захваченные, которые совершают финитное движение в потенциальной яме солитона.

Как уже упоминалось выше, функция распределения захваченных электронов в потенциальной яме определяется процессом образования солитона, который требует отдельного изучения. Например, в работе [8]

рассматривался процесс захвата электронов при медленном адиабатическом включении потенциального поля солитона; при этом скоростью перемещения солитона по плазме пренебрегалось. Было установлено, что в потенциальной яме формируется такое симметричное платообразное распределение по скорости захваченных электронов, которое обеспечивает непрерывность функции распределения электронов по скоростям при переходе из области захваченных электронов к пролетным.

В настоящей работе процесс захвата электронов, с учетом того, что, в отличие от работы [8], потенциальная яма движется, не рассматривается. Вид функции распределения захваченных электронов в яме движущегося солитона постулируется на основе работы [9], в которой показано, что допустим достаточно широкий произвол в выборе способов заполнения электронами потенциальной ямы, обеспечивающих существование продольных потенциальных волн в плазме. Конкретно в качестве функции распределения по скоростям захваченных электронов избрано обобщение результата работы [8]

$$f_e = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi T_e/m_e}} \exp\left\{-\frac{m_e V^2}{2T_e}\right\}, \quad (12)$$

которое в диапазоне скоростей $|u_e| \leq \sqrt{2|e|\phi/m_e}$ обеспечивает такое дополнение к функции распределения пролетных электронов, что эта функция всюду становится непрерывной.

Таким образом, в дальнейшем предполагается, что в потенциальной яме солитона содержатся захваченные электроны, которые совершают симметричные осцилляции относительно центра ямы солитона, и зависимость их плотности от скалярного потенциала представляется формулой:

$$n_{e,tr} = n_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\hat{\beta}^2}{2}\right) \sqrt{\frac{|e|\phi}{T_e}} \quad (13)$$

Подставляя полученные выражения (7), (10), (13) в уравнение Пуассона в безразмерном виде

$$\frac{d^2\hat{\phi}}{d\hat{\xi}^2} = \sum_{\alpha} \tilde{n}_{\alpha}, \quad (14)$$

где $\hat{\xi} = \xi/r_{De}$, $r_{De} = \sqrt{T_e/(4\pi e^2 n_0)}$ — дебаевский радиус, $\hat{\phi} = |e\phi|/T_e$, концентрации всех частиц \tilde{n}_{α} нормированы на n_0 и учитываются с знаком, противоположным знаку частиц сорта α , и интегрируя, получаем уравнение, описывающее нелинейное движение бесстолкновительной неизотермической плазмы:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\hat{\phi}}{d\hat{\xi}} \right)^2 + U(\hat{\phi}) = 0 \quad (15)$$

Константа интегрирования в уравнении (15) определена из условий на бесконечности, где потенциал электрического поля солитона и его производная

обращаются в нуль. В результате получаем следующее выражение для функции $U(\hat{\phi})$:

$$U(\hat{\phi}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{x^2 + \gamma \tilde{V}^2}{2}\right\} \text{ch}(\sqrt{\gamma \tilde{V} x}) x (x - \sqrt{x^2 + 2\hat{\phi}}) dx + \tilde{V}^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2\hat{\phi}}{\tilde{V}^2}}\right) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{\gamma \tilde{V}^2}{2}\right) \frac{(2\hat{\phi})^{1.5}}{3}, \quad (16)$$

где $\tilde{V} = V/V_{s,0}$, $V_{s,0} = \sqrt{T_e/m_i}$ — линейная скорость ионно-звуковой волны в модели плазмы, в которой ионы считаются холодными, а электроны имеют по энергии распределение Больцмана. Здесь также использовано, что величина $\hat{\beta}$ не является произвольной, так как определяется формулой $\hat{\beta} = \sqrt{\gamma \tilde{V}}$, где $\gamma = m_e/m_i$.

Полученное выражение для функции $U(\hat{\phi})$ отличается от соответствующего выражения, полученного в рамках работы [8], наличием членов, содержащих малый параметр $\gamma \approx 1/1800$, если плазма является ионизованным водородом. Уравнение (15) и его решение обычно для наглядности интерпретируются в [2, 10, 11] как нерелятивистское движение по координате $\hat{\phi}$ частицы единичной массы в потенциальной яме. Функция $U(\hat{\phi})$ в данном случае исполняет роль потенциальной энергии частицы. Частица выходит из положения $\hat{\phi} = 0$ и движется к правому краю ямы, который определяет максимальную амплитуду потенциала солитона при выбранном фиксированном значении \tilde{V} . Чтобы указанное движение совершалось, необходимо, чтобы функция $U(\hat{\phi})$ обладала определенными свойствами. А именно, необходимо, чтобы выполнялось $dU/d\hat{\phi} < 0$ при $\hat{\phi} \rightarrow +0$ и $U(\hat{\phi}_{\max}) = 0$ при некотором значении $\hat{\phi}_{\max}$, которое соответствует максимальной амплитуде солитона. Разлагая функцию $U(\hat{\phi})$ по параметру $\hat{\phi} \ll 1$, получаем условие:

$$1 - \frac{1}{\tilde{V}^2} + i\sqrt{\gamma \tilde{V}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \text{erf}\left(\frac{i\sqrt{\gamma \tilde{V}}}{\sqrt{2}}\right) \exp\left(-\frac{\gamma \tilde{V}^2}{2}\right) \geq 0, \quad (17)$$

при котором обеспечивается наличие первого свойства функции $U(\hat{\phi})$. Соотношение (17) ограничивает снизу допустимый диапазон значений безразмерной скорости солитона \tilde{V} . В первом порядке по величине $\gamma \ll 1$ получаем $\tilde{V}_{\min} \approx 1 + \gamma/2$. Малая поправка, пропорциональная γ , возникла из-за того, что при определении функции распределения электронов по скоростям учитывалось движение солитона. В пределе $\gamma \rightarrow 0$ эта формула переходит в известное выражение [1–8], полученное для случая, когда при захвате электронов солитон считался неподвижным.

Максимальное значение безразмерной скорости солитона \tilde{V}_{\max} реализуется при достижении амплитудой солитона такого значения, при котором происходит опрокидывание ионной компоненты плазмы, проходящей через область солитона, являющейся для нее потенциальным барьером. Условие опрокидывания $2\hat{\phi}_{\max} \tilde{V}_{\max}^2 = 1$ возникает из формулы (10) и связывает максимально возможные значения потенциала ионно-

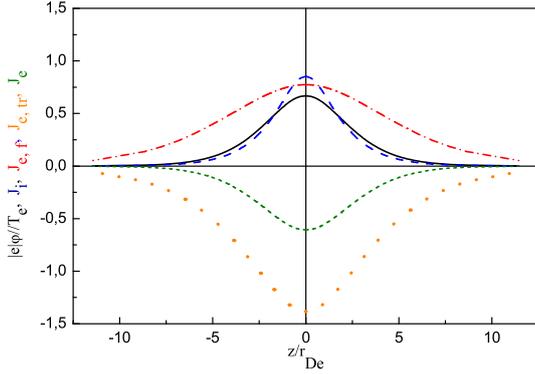


Рисунок 1. Профиль солитона $|e|\phi/T_e$ (сплошная толстая кривая), распределение в нем ионного тока J_i (длинный пунктир), токов пролетных $J_{e,f}$ (штрих-пунктирная кривая) и захваченных $J_{e,tr}$ (точечная кривая) электронов и полного электронного тока J_e (короткий пунктир), нормированных на $|e|n_0V_{s,0}$, в лабораторной системе координат при значении скорости солитона $\tilde{V} = 1.5$.

звукового солитона и его максимальную скорость распространения по плазме. Подставляя это соотношение в выражение для потенциальной энергии, можно из условия $U(\phi_{\max}) = 0$ численно определить предельные значения потенциала и скорости ионно-звукового солитона. Проведенный расчет показывает, что учет движения солитона слабо влияет на значения границ диапазона скорости солитона и его амплитуды в сопоставлении с тем случаем, когда скорость солитона не учитывается. Качественно новый результат при кинетическом подходе в исследовании ионно-звукового солитона с учетом его движения в плазме возникает при анализе электронных токов, протекающих через солитон. На рисунке 1 показаны в лабораторной системе координат электронный и ионный токи в области солитона. При этом каждой из групп захваченных или пролетных электронов соответствует свой электронный ток. Ток пролетных электронов в приближении работы [8], когда скорость солитона не учитывалась, отсутствует. Присутствие тока пролетных электронов обнаруживается только при учете движения солитона в процессе определения функции распределения электронов по скоростям. Выражение для тока пролетных электронов $J_{e,f}$ в лабораторной системе координат имеет вид:

$$J_{e,f} = |e|V(n_0 - n_{e,f}) = |e|V_{s,0}n_0\tilde{V}(1 - \tilde{n}_{e,f}), \quad (18)$$

где $\tilde{n}_{e,f} = n_{e,f}/n_0$ определяется формулой (7).

Ток захваченных электронов, как и ранее, определяется скоростью солитона и их концентрацией, которая мало отличается от концентрации, получаемой в рамках работы [8], когда перемещение солитона не учитывается.

$$J_{e,tr} = -|e|Vn_{e,tr} = -|e|V_{s,0}n_0\tilde{V}\tilde{n}_{e,tr}, \quad (19)$$

где $\tilde{n}_{e,tr} = n_{e,tr}/n_0$ определяется формулой (13).

В работе [12], в аналогичной данному исследованию постановке, изучался ионно-звуковой солитон, в котором захваченные электроны имеют в лабораторной системе координат смещенное на скорость V распределение Максвелла с температурой, равной температуре пролетных электронов. В результате в приближении безинерционных электронов было найдено выражение для полного электронного тока в лабораторной системе координат $J_e = J_{e,f} + J_{e,tr}$, протекающего в солитоне, но выделения каждого из слагаемых отдельно и их исследования произведено не было.

Формулы (18) и (19) данного исследования дают выражения для токов пролетных и захваченных электронов отдельно и с учетом массы электронов. Полный электронный ток, определяемый с учетом этих формул, в пределе безинерционности электронов совпадает с выражением, полученным в работе [12], если заменить максвелловское распределение захваченных электронов на платообразное, как в данном исследовании.

Следует также отметить работу [13], в которой приводится оценка для тока захваченных электронов. Для получения этой оценки была использована формула работы [8] для распределения по скоростям электронов, захваченных в потенциальную яму неподвижного солитона, и предполагалось, что такое же их распределение сохраняется при перемещении потенциальной ямы в пространстве со скоростью солитона V . Данная оценка весьма близка к значению, определяемому по точной формуле $J_{e,tr}$. Однако такой подход ничего не позволяет высказать относительно тока пролетных электронов.

Ионный ток определяется тем же выражением, как во всех работах, в которых движение электронов описывается уравнениями холодной гидродинамики [12–14]:

$$J_i = |e|V(n_i - n_0) = |e|V_{s,0}n_0\tilde{V}(\tilde{n}_i - 1), \quad (20)$$

где $\tilde{n}_i = n_i/n_0$ определяется формулой (10).

Физическое объяснение появления тока пролетных электронов состоит в отсутствии симметрии по скоростям в функции распределения электронов, взаимодействующих с полем солитона, перемещающегося в пространстве. Электронов, которые попадают в потенциальную яму солитона, нагоняя его, меньше, чем электронов, которых нагоняет солитон. А так как нагоняющие солитон электроны, проходя над ямой, увеличивают свою скорость, а вторые замедляются, то интегрально возникает поток электронов в направлении, противоположном направлению движения солитона. С учетом знака заряда это соответствует появлению электронного тока в направлении движения солитона.

Ток захваченных электронов всегда отрицательный, поэтому ток пролетных электронов уменьшает суммарный электронный ток. На рисунке 2 в зависимости от скорости солитона \tilde{V} показано отношение тока пролетных электронов к току захваченных электронов в той точке профиля потенциала солитона, где его потенциал максимален. Из рисунка 2 следует, что во всем диапазоне скоростей ионно-звукового солитона эти токи сопоставимы по величине. Следовательно, учет

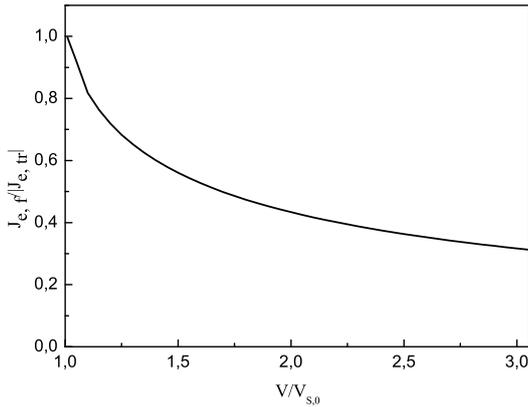


Рисунок 2. Отношение тока пролетных электронов $J_{e,f}$ к току захваченных электронов $|J_{e,tr}|$ в зависимости от скорости солитона $\hat{V} = V/V_{s,0}$.

движения солитона в процессе определения функции распределения электронов по скоростям имеет принципиальное значение для исследования электронных токов, протекающих в области солитона. Это обстоятельство должно учитываться в экспериментальных исследованиях, например, при обработке измерений, производимых спутниками в космической плазме.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитически в одномерной геометрии исследованы свойства ионно-звукового солитона в бесстолкновительной неизотермической плазме. Для описания электронной компоненты плазмы применяется кинетический подход с учетом движения солитона. Движение ионов описывается уравнениями гидродинамики.

Показано, что в данной модели кинетическое уравнение Власова для электронов и гидродинамика для ионов допускают решения в виде ионно-звукового солитона. Найдено, что главным параметром, определяющим возможность существования ионно-звукового солитона, является значение его скорости, которая должна находиться в определенном диапазоне. Солитон возможен только при сверхзвуковых скоростях распространения, причем, чем больше скорость солитона, тем большего значения достигает его амплитуда. Предел увеличения амплитуды солитона обуславливается явлением опрокидывания ионной компоненты плазмы.

Найдено, что в лабораторной системе координат, наряду с переносом захваченных электронов в направлении распространения солитона, существует поток пролетных электронов, направленный в противоположную сторону. Физическое объяснение появления тока пролетных электронов состоит в отсутствии симметрии по скоростям в функции распределения электронов, взаимодействующих с полем солитона, перемещающегося в пространстве. Электронов, которые попадают в потенциальную яму солитона, нагоняя его, меньше, чем электронов, которых нагоняет солитон. В итоге возникает интегральный поток электронов в направлении, противоположном направлению движения солитона.

Ток захваченных электронов всегда отрицательный, поэтому ток пролетных электронов уменьшает суммарный электронный ток. Показано, что во всем диапазоне скоростей, допустимых для ионно-звукового солитона, эти токи сопоставимы по величине. Следовательно, учет движения солитона имеет принципиальное значение при исследовании электронных токов, протекающих в области солитона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веденов А А, Велихов Е П и Сагдеев Р З 1961 *Ядерный синтез* **1** 82–100
2. Сагдеев Р З 1964 *Вопросы теории плазмы* 4 (Москва: Атомиздат)
3. Дубинов А Е и Сулова О В 2020 *ЖЭТФ* **158** 968–977
4. Дубинов А Е 2023 *Физика плазмы* **49** 270–277
5. Ахизер А И, Ахизер И А, Половин Р В, Ситенко А Г и Степанов К Н 1974 *Электродинамика плазмы* (Москва: Главная редакция физико-математической литературы издательства “Наука”)
6. Александров А Ф и Рухадзе А А 1999 *Лекции по электродинамике плазмоподобных сред* (Москва: Издательство МГУ)
7. Александров А Ф и Рухадзе А А 2002 *Лекции по электродинамике плазмоподобных сред: Неравновесные среды* (Москва: Издательство МГУ)
8. Гуревич А В 1967 *ЖЭТФ* **53** 953–964
9. Bernstein I B, Greene J M and Kruskal M D 1957 *Phys. Rev.* **108** 546–550
10. Дубинов А Е и Дубинова И Д 2006 *Вопросы атомной науки и техники, Серия: Теоретическая и прикладная физика* 3
11. Dubinov A E and Dubinova I D 2005 *Journal of Plasma Physics* **71** 715–728
12. Алешин И М и Перегудов Д В 2000 *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.* 8–11
13. Трухачев Ф М, Васильев М М и Петров О Ф 2020 *ТВТ* **58** 563–583
14. Dubinov A E and Lebedeva X I 2021 *Chaos, Solitons and Fractals* **152** 111391

Экспериментальное и численное исследование эволюции одиночного пузыря при кипении недогретой воды

Н. В. Васильев^{1,2}, Ю. А. Зейгарник¹, С. Н. Вавилов¹, Е. А. Лиджиев^{1,2},
Г. Г. Яньков³ и К. Б. Минко³

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, Москва 105005, Россия

³ Московский энергетический институт (технический университет), Красноказарменная ул., 14, Москва 111250, Россия

E-mail: nikvikvas@mail.ru

Статья поступила в редакцию 4 апреля 2024 г.

Аннотация. Проведено экспериментальное и численное исследование эволюции одиночного пузыря при кипении недогретой до температуры насыщения воды. Для получения одиночных пузырей применялся локализованный лазерный нагрев поверхности. Процесс эволюции пузыря во времени регистрировался с помощью высокоскоростной видеосъемки (с частотой кадров 50 кГц). Моделирование изменения размеров пузыря и температуры окружающей его жидкости во времени производилось с помощью авторского CFD-кода ANES. Показано, что основная доля тепла конденсации от пузыря к жидкости передается на этапе его роста. Определяющую роль в этом процессе играет нестационарная теплопроводность жидкости. Поверхность пузыря на стадии “взрывного” роста (с продолжительностью 100–150 мкс) вследствие быстрого изменения размеров контактирует с неуспевающими прогреться холодными слоями жидкости. Таким образом, создаются условия (высокий градиент температур) для эффективного отвода тепла теплопроводностью от купола пузыря. На последующих этапах жизни (постепенного уменьшения размеров и схлопывания) плотность отводимого теплового потока падает пропорционально квадратному корню от времени. <https://doi.org/10.33849/2024102>

1. ВВЕДЕНИЕ

Кипение жидкости, недогретой до температуры насыщения, обеспечивает отвод экстремально высоких тепловых потоков [1, 2]. Эта технология активно используется в ракетной технике, в металлургии, при охлаждении пучковых мишеней в атомной промышленности, в последнее время о ее применении все чаще говорят при разработке систем охлаждения суперкомпьютеров и устройств хранения и обработки баз данных.

На сегодняшний день процесс кипения жидкости не поддается строгому математическому описанию и численному моделированию. Он описывается в значительной степени эмпирическими феноменологическими моделями, которые включают в себя описание лишь базовых подпроцессов. Применительно к кипению жидкости, недогретой до температуры насыщения, в качестве таковой можно рассматривать модель Снайдера–Берглеса [3, 4]. В ней акцент делается на описании процесса испарения жидкости в паровой пузырь из жидкого перегретого микрослоя, находящегося между пузырем и поверхностью нагрева, и процесса конденсации пара на куполе пузыря.

Испарение тонкого перегретого относительно температуры насыщения микрослоя, по всей видимости, должно происходить аналогично случаю кипения насыщенной жидкости. В определенной степени оно достаточно полно описано, например, в работах В.В. Ягова [5]. Однако механизм отвода теплоты конденсации от поверхности пузыря в толщу холодной жидкости является аспектом, требующим дополнительного осмысления и доработки. Турбулентный перенос тепла от пузырька-микросферы просто не успевает сформироваться (характерный для потока жидкости в этих условиях колмогоровский временной масштаб турбулент-

ности составляет около 1.5 мс, а полное время жизни пузыря для воды в среднем 0.5–0.8 мс). На границе раздела парового пузыря с массой окружающей жидкости происходит резкое изменение (скачок) температуры на величину недогрева до температуры насыщения. В прогреваемое пространство холодной жидкости происходит отвод тепла нестационарной теплопроводностью. Плотность теплового потока (q) при этом пропорциональна коэффициенту тепловой активности жидкости $(\rho C_p \lambda)^{0.5}$ и величине недогрева $\Delta t_{\text{нед}}$ [6].

Однако при постепенном прогреве слоев жидкости, окружающих пузырь (в случае неподвижности его границы), градиент температуры снижается, и соответственно пропорционально квадратному корню от времени уменьшается отводимый q . Настоящая работа посвящена исследованию этапов эволюции парового пузыря, характеризующихся разной скоростью движения поверхности раздела фаз, и, следовательно, разной температурой жидкости на границе пузыря.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Эксперименты проводились на установке, подробно описанной в [7]. С помощью высокоскоростной видеосъемки (с частотой кадров 50 кГц) осуществлялась визуализация эволюции одиночных пузырей, получаемых посредством локализованного лазерного нагрева, в направлении, параллельном теплоотдающей поверхности.

На рисунке 1 представлены полученные в эксперименте типичные кадры из видеосъемки эволюции парового пузыря, а на рисунке 2 — изменение его среднего диаметра во времени. Можно выделить три характерных этапа (стадии). Первый этап — это “взрывное” зарождение и быстрый рост пузыря на центре

парообразования. Этот этап (инерционная стадия роста) продолжается около 100 мкс, далее (этап 2 на рисунке 2) пузырь останавливается в росте, и его размер постепенно уменьшается. В определенный момент времени пузырь отрывается от стенки (центра парообразования). В этот момент объем пузыря составляет $\sim 0.35-0.40$ от максимального, а его форма приближается к сферической (рисунок 1). Окончательная конденсация пузыря (схлопывание) происходит уже в отрыве от стенки в потоке жидкости (этап 3 на рисунке 2).

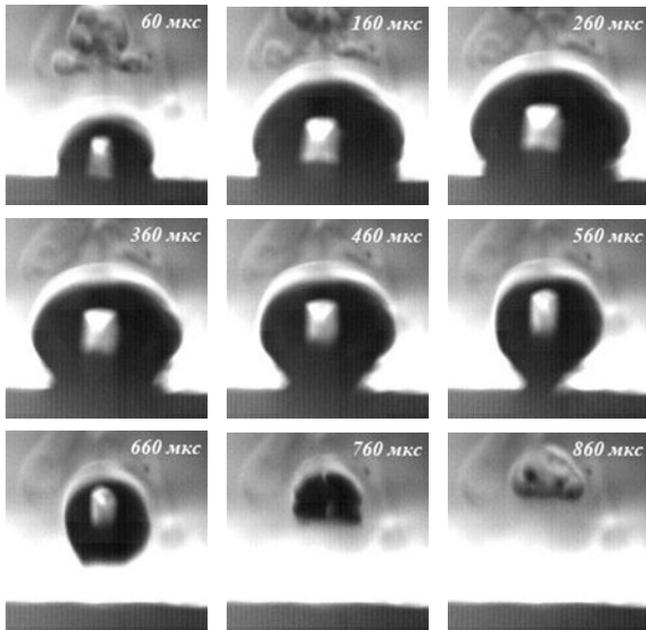


Рисунок 1. Эволюция одиночного пузыря при кипении недогретой воды: плотность теплового потока $q = 1.4 \text{ МВт/м}^2$; массовая скорость $\rho w = 0$; недогрев $\Delta t_{\text{нед}} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$. Экспозиция — 3 мкс. Размер кадров $0.8 \times 0.8 \text{ мм}$. Время на кадрах указано от момента зарождения пузыря.

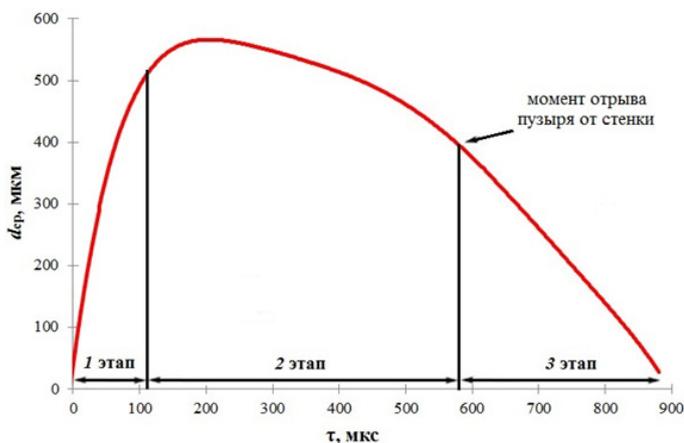


Рисунок 2. Эволюция среднего диаметра одиночного пузыря во времени при кипении воды (эксперимент): плотность теплового потока $q = 1.4 \text{ МВт/м}^2$; массовая скорость $\rho w = 0$; недогрев $\Delta t_{\text{нед}} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для более детального исследования этапов эволюции пузыря было проведено численное моделирование.

Расчет производился с помощью метода VOF (volume of fluid) с использованием авторского CFD-кода ANES [8], разработанного в НИУ “МЭИ” и успешно реализованного при решении ряда задач двухфазного теплообмена.

На рисунке 3 представлены полученные в результате моделирования данные по скорости движения жидкости у границы поверхности пузыря на этапе его роста (время от момента зарождения пузыря — 15 мкс). Следует отметить, что эта скорость весьма высока, она достигает 6–7 м/с. С такой же скоростью будет двигаться и координата купола пузыря, то есть, начало координат зоны отвода тепла конденсации.

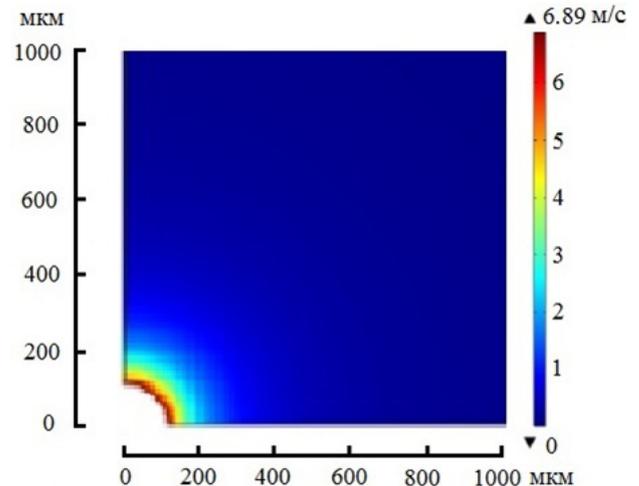


Рисунок 3. Скорость жидкости в окрестности поверхности одиночного парового пузыря (обозначен белым цветом) при кипении воды: плотность теплового потока $q = 1.4 \text{ МВт/м}^2$; массовая скорость $\rho w = 0$; недогрев $\Delta t_{\text{нед}} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 15 \text{ мкс}$ — время от момента зарождения пузыря.

Таким образом, отвод тепла нестационарной теплопроводностью на начальном этапе роста пузыря, когда градиент температур вблизи границы раздела фаз высок, будет чрезвычайно интенсивен. Но его интенсивность довольно быстро снижается со временем при неподвижной границе прогреваемого слоя ($q \sim \tau^{-0.5}$). Ситуация в корне меняется при подвижной (быстро перемещающейся) границе раздела фаз. В этом случае граничное условие первого рода (точнее его местоположение) в задаче Фурье со скоростью перемещения купола пузыря непрерывно смещается в область холодной жидкости. Высокий градиент температур в жидкости вблизи купола пузыря на начальном этапе роста сохраняется (см. рисунок 4 для момента времени 15 мкс от момента зарождения пузыря), сохраняется во времени и высокая плотность отводимого нестационарной теплопроводностью теплового потока. Тезис об определяющей роли нестационарной теплопроводности и о реализации этого процесса в условиях перемещающейся в пространстве поверхности, на которой реализуется граничное условие первого рода, является принципиальным уточнением модели Снайдера—Бергелса [3, 4].

Таким образом, на начальном этапе роста создаются условия для эффективного отвода тепла, накопленного поверхностью нагрева в период ожидания нового пузыря, тепла, выделившегося на поверхности нагрева

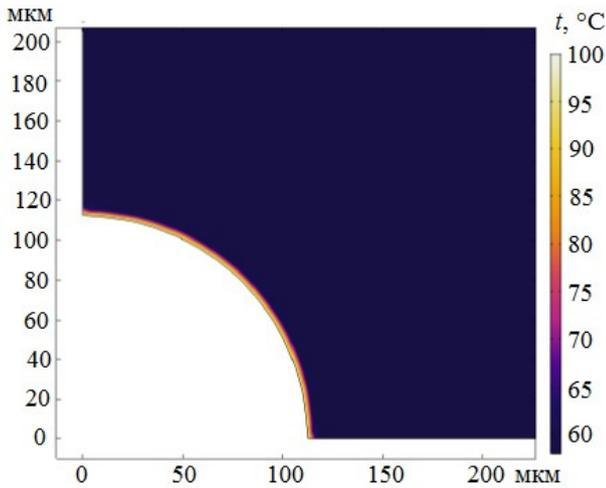


Рисунок 4. Поле температур в жидкости вблизи одиночного парового пузыря (обозначен белым цветом) при кипении воды: плотность теплового потока $q = 1.4 \text{ МВт/м}^2$; массовая скорость $\rho w = 0$; недогрев $\Delta t_{\text{нед}} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 15 \text{ мкс}$ — время от момента зарождения пузыря.

в течение собственно первого этапа, и тепла, выделившегося на заключительной фазе (этап 3 на рисунке 2) существования пузыря-предшественника (его схлопывания в потоке недогретой жидкости после отрыва от греющей стенки). В сумме оно составляет основную долю (75–85%) от всего тепла, переданного жидкости в процессе реализации цикла “испарение–конденсация”.

После достижения пузырем максимального размера он начинает уменьшаться (этап 2 на рисунке 2), причем намного медленнее, чем рос. На рисунке 5 представлено изменение скорости роста на этапе 1 от 50 до 200 мкс от зарождения пузыря и в начале этапа 2 (при этом скорость роста принимает отрицательные значения вследствие уменьшения его размера со временем). При этом поверхность пузыря будет контактировать с жидкостью у ее границы, температура которой будет со временем, вследствие передачи тепла конденсации, расти. С этого момента отводимый q начнет уменьшаться пропорционально квадратному корню от времени.

В процессе уменьшения размера пузыря при кипении недогретой воды постепенно меняется его форма, переходя от полусферической к близкой к сферической (рисунок 1). То есть микрослой жидкости под пузырем под действием реактивных сил испаряющегося пара деформируется [9] и испаряется. В случае воды при атмосферном давлении близкая к сферической форма пузыря достигается примерно по прошествии 400–550 мкс после его зарождения. Размер пузыря при этом составляет примерно 0.7 от максимального по диаметру или 0.3 от максимального по объему. Пузырь с формой, близкой к сферической, как показали наблюдения, более склонен к отрыву от поверхности нагрева. Заметим, что это достаточно наглядно проявляется при кипении хладона R113 [7], когда в силу более высоких приведенных давлений пузыри изначально имеют близкую к сфере форму, смещаются от центра парообразования и отрываются в поток.

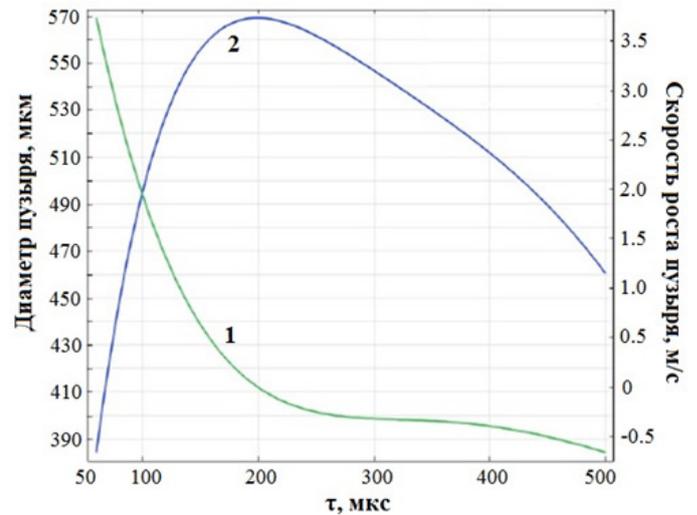


Рисунок 5. Графики изменения скорости роста и размеров парового пузыря в промежутке времени 50–500 мкс от его зарождения: 1 — скорость роста пузыря; 2 — диаметр пузыря.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием сочетания экспериментального (высокоскоростной видеосъемки) и численного (расчета с помощью авторского CFD-кода ANES) методов проведено исследование этапов эволюции одиночного пузыря при кипении недогретой воды. Показано, что основное количество теплоты конденсации от пузыря (до 75–85%) отводится теплопроводностью на этапе его “взрывного” роста. На этом этапе за счет быстрого движения границы пузыря вглубь холодной жидкости сохраняется максимальный градиент температуры (равный величине недогрева). На последующих этапах эволюции пузыря (уменьшения размера, отрыва и схлопывания) интенсивность отвода теплоты снижается за счет прогрева близлежащих слоев жидкости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mudawar I and Bowers M В 1999 *International Journal of Heat and Mass Transfer* **42** 1405
2. Васильев Н В, Зейгарник Ю А и Ходаков К А 2022 *Теплоэнергетика* **5** 3–17
3. Snyder N W and Robin T T 1969 *Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer* **91** 404–411
4. Bergles A E 1977 *Nuclear Safety* **18** 154–167
5. Ягов В В 2014 *Теплообмен в однофазных средах и при фазовых превращениях* (М.: Издательский дом МЭИ)
6. Лыков А В 1967 *Теория теплопроводности* (М.: Высшая школа)
7. Васильев Н В, Зейгарник Ю А, Вавилов С Н и Лиджиев Е А 2023 *Вестник ОИВТ РАН* **9** 23–26
8. Код ANES [Электронный ресурс]. URL: <http://anes.ch12655.tmlweb.ru/>
9. Сердюков В С, Суртаев А С, Павленко А Н и Чернявский А Н 2018 *Теплофизика высоких температур* **56** 563–570

Гетерогенная нуклеация при вскипании перегретой воды в конфузорно-диффузорном сопле: развитие расчетной модели

В. И. Залкинд, В. Л. Низовский, Л. В. Низовский и С. С. Щигель
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: zaokeram@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2024 г.

Аннотация. Проведено сравнение двух подходов к расчетному описанию гетерогенной нуклеации при “взрывном” вскипании перегретой воды в конфузорно-диффузорном сопле: введение эмпирического поправочного коэффициента на гетерогенность процесса (фактор гетерогенности) и выделение (десорбция) растворенного в воде газа. За основу принята вторая модель. В представленном анализе при расчете движения потока перегретой воды в сопле, который в итоге после “взрывного” вскипания переходит в паро-капельный поток, решалась система уравнений неразрывности (с переменной плотностью) и уравнений движения и энергии. При этом на каждом шаге по времени (до преобразования потока в паро-капельный) рассматривался процесс роста парогазовых пузырьков в соответствии с принятой моделью нуклеации. После преобразования потока учитывалось испарение капель в соответствии с формулой Лабунцова–Крюкова. Сравнение с опытными данными проведено по полученному в экспериментах ОИВТ РАН дисперсионному распределению капель по размерам в факеле распыла. <https://doi.org/10.33849/2024103>

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования распыления перегретых метастабильных жидкостей, в частности воды, через сопла определяется его использованием в различных областях новой техники.

Одним из средств повышения мощности турбоагрегатов является уменьшение удельной работы сжатия в компрессорах ГТУ путем снижения температуры сжимаемого воздуха при впрыске воды в тракт компрессора. Испарение инжектируемой воды происходит за счет тепла сжатого воздуха, снижая его температуру [1, 2]. В свою очередь, интенсивность испарения зависит от площади поверхности вводимых капель — чем меньше размер капель, тем интенсивность испарения выше. Это обстоятельство является принципиальным и для специальных систем теплозащиты с использованием подобных тонкодисперсных струй как агентов охлаждения (“spray-cooling”), а также для разрабатываемых новых систем пожаротушения, в частности, на объектах энергетики, в замкнутых помещениях, при противопожарных операциях со сжиженным газом и разливе нефтепродуктов.

Механическое распыление холодной воды не позволяет получить капли с размером менее 10 мкм. Проведенные в ОИВТ РАН эксперименты [3] показали, что при распыле через сопла перегретой воды доля субмикронной моды (0.1-1 мкм) может достигать 80%. В экспериментах было показано определенное влияние начальной температуры распыляемой воды на размер капель в факеле распыла. При этом выше определенной температуры (при перегреве от 100 °С и выше) фракционный состав субмикронной моды остается практически неизменным. Экспериментальное распределение капель по размерам (которое сравнивается с расчетным) в факеле распыла перегретой воды находится из анализа индикатрис рассеяния лазерного излучения под различными углами с использованием теории Ми [3, 4]. Схема установки приведена на рисунке 1. При этом, главным механизмом диспергирования воды при ее значительных (> 100 °С) перегревах является “взрывное” вскипание практически сразу за срезом сопла в случае коротких

(суживающихся или цилиндрических) сопел, либо вскипание в диффузоре конфузорно-диффузорного сопла типа, показанного на рисунке 2. Причем, если в случае короткого суживающегося сопла мы имеем дело с разрушением струи перегретой жидкости в воздушной среде с резким расширением факела распыла при значительных перегревах жидкости, то в случае конфузорно-диффузорных сопел вскипание происходит внутри диффузора в однородной (по молекулярному составу) среде. При этом, как показали эксперименты, факел распыла имеет существенно меньший угол раскрытия.

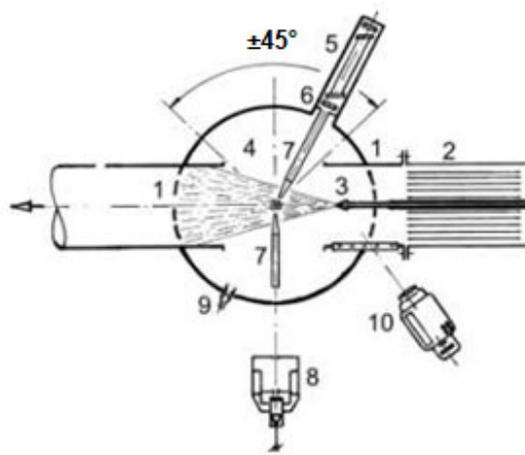


Рисунок 1. Модернизированная схема оптических измерений с использованием мини-тубусов для оптически-плотных факелов распыла перегретой воды: 1 — испытательный участок; 2 — воздуховод; 3 — сопло; 4 — поворотный стол; 5 — источник монохроматического излучения; 6 — диафрагма; 7 — конические мини-тубусы; 8 — датчик регистрации интенсивности рассеянного излучения; 9 — датчик прямого излучения для регистрации потерь; 10 — фотокамера.

То, что процесс диспергирования перегретой жидкости через конфузорно-диффузорные сопла происходит вышеописанным образом, позволяет разработать методику расчета параметров двухфазного потока

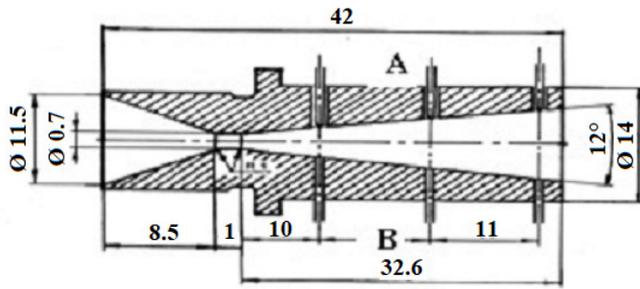


Рисунок 2. Характерная геометрия конфузорно-диффузорного сопла (А — датчики статического давления, В — термопары).

(давления, скорости, температуры, массового и объемного паросодержания) по длине сопла.

На первом этапе расчетов для описания условий нуклеации использовались достаточно формальные подходы в рамках классической теории гомогенного нуклеобразования (КТГН), с использованием фактора гетерогенности [5]. На этом пути возникает ряд проблем, рассмотренных ниже.

Альтернативный подход к описанию объемной гетерогенной нуклеации, предлагаемый нами, рассматривает в качестве инициирующего механизма “взрывного” вскипания (в пределах сопла) выделение растворенного в перегретой воде воздуха, при падении давления в конфузоре. Растущие пузырьки воздуха на исходных фоновых центрах и служат центрами парообразования. Этот подход оказался более эффективным и непротиворечиво коррелирует с результатами экспериментов.

2. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РАСЧЕТНОЙ МЕТОДИКИ

При расчете движения потока перегретой воды в конфузорно-диффузорном сопле (рисунок 2), численно решалась система уравнений неразрывности, движения и энергии (с переменной плотностью, уточняемой на каждом шаге по времени).

На каждом шаге по времени (до преобразования потока в паро-капельный поток) рассматривался процесс образования и роста парогазовых пузырьков в соответствии с принятой моделью гетерогенной нуклеации.

Испарение капель после образования парокапельного потока, определяющее их конечный размер, рассчитывалось по формуле Лабунцова–Крюкова [6]:

$$j_{max} \sim \beta \frac{\rho_s'' \sqrt{2R_v T'}}{2\sqrt{\pi}}, \quad (1)$$

где: $\beta = \text{bssf}(T''/T')$ согласно [6]; T'' — температура пара при давлении в данном сечении сопла; T' — температура испаряемой жидкости; ρ_s'' — плотность пара на линии насыщения, отвечающая температуре T' .

Как показывают оценки согласно [5], роль поверхностной нуклеации, в случае рассматриваемого нами сопла, мала по сравнению с объемной.

Ниже приводится сравнение двух указанных подходов к описанию гетерогенной объемной нуклеации при распылении перегретой воды через конфузорно-диффузорное сопло.

3. МОДЕЛЬ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ И ФАКТОРА ГЕТЕРОГЕННОСТИ

Основополагающими работами для теории вскипания перегретых жидкостей были работы Д.В. Гиббса, Я.Б. Зельдовича и Ю.М. Кагана. В качестве характерного параметра рассматривается скорость нуклеобразования, т.е. число образующихся критических зародышей в единице объема в единицу времени.

Исследование гомогенности вскипания в [7] показало, что во всех проанализированных авторами экспериментально изученных системах имеет место инициированное зародышеобразование и, следовательно, по мнению авторов, оно не адекватно исходным положениям классической теории гомогенной нуклеации в перегретой жидкости: процесс зародышеобразования не являлся гомогенным, как предполагается в КТГН. В то же время авторы [7] подчеркивают, что хотя гомогенное зародышеобразование, вероятно, никогда еще на практике не было реализовано, но возможность реализации протекания такого процесса не запрещена физическими законами. Известно, что при гетерогенной нуклеации преодолевается существенно более низкий энергетический барьер, и температура зародышеобразования снижается. При достижении границы гомогенного зародышеобразования этот барьер преодолевается только за счет флуктуаций. Таким образом, делаем вывод авторы [7], классическая теория должна быть скорректирована в этом направлении. Широко используемым, хотя и формальным, подходом при такой адаптации КТГН является использование фактора гетерогенности. В уравнение для скорости нуклеации он входит под знак экспоненты.

Согласно КТГН скорость нуклеации пропорциональна вероятности возникновения критических кластеров вследствие термодинамических флуктуаций параметров. Если центры гетерогенности малы, то считается, что их можно рассматривать в рамках модифицированной гомогенной теории. Поскольку процесс нуклеации инициируется стохастическими молекулярными возмущениями, число Гиббса полагается практически неизменным. Умножив его на фактор гетерогенности G можно уменьшить его до согласующегося с экспериментом значения. Физически это трактуется как уменьшение работы образования критического кластера в G раз.

Значение G сильно влияет на скорость нуклеации. В то же время разброс экспериментальных значений (рисунок 3) фактора гетерогенности велик и это вносит серьезную неопределенность в результаты расчетов.

Система уравнений описания гетерогенной нуклеации в рамках КТГН с использованием фактора гетерогенности следующая:

$$H_N = \rho_l \left(\frac{N_A}{M_l}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi}} \exp\left(\frac{W_{cg}}{k_b T_l}\right), \quad (2)$$

$$W_{cg} = G W_c, \quad (3)$$

$$R_{cr} = 2\sigma / (p_{sat}(T_l) - p_l), \quad (4)$$

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_{sat}(T_l) - p_l)^2}, \quad (5)$$

$$G = f(V_p, T_l/T_{cr}), \quad (6)$$

$$N_{bi} = f(V_p, T_l/T_{cr}). \quad (7)$$

здесь: H_N — скорость нуклеации; ρ_l — плотность

жидкости; N_A — число Авогадро; M_l — молярная масса жидкости; σ — поверхностное натяжение; W_{cg} — работа по образованию пузырька критического радиуса с учетом фактора гетерогенности; k_b — постоянная Больцмана; T_l — температура жидкости; R_{cr} — критический радиус пузырька; p_{sat} — давление насыщения при T_l ; p_l — давление в жидкости; G — фактор гетерогенности; W_c — работа по образованию пузырька критического радиуса по КТГН; N_{bi} — объемная концентрация пузырьков; t — время; V_p — скорость падения давления; T_{cr} — критическая температура жидкости.

Такой подход был реализован нами в [8].

В итоге получен простой критерий $K_S = 3(1 - 1/R_p)/2\ln(R_p)$; где $R_p = P_S/P_1$, позволяющий обозначить начало зоны интенсивного вскипания (“fully-flashing”) с образованием высокой (80% и более) доли капель субмикронного размера. Однако этот критерий был получен в рамках КТГН при постоянной величине фактора гетерогенности, который сам в этом случае является критерием. Кроме того, поскольку значения коэффициентов гетерогенности, применительно к рассмотренному случаю, достигают нескольких порядков, физическая трактовка G в вышеприведенном смысле (как уменьшение работы образования критического кластера) не очевидна, хотя в случае коротких сопел и большой площади контакта перегретой жидкости с потоком сносящего воздуха все же допустима.

При этом, при изменении параметров процесса требуется экспериментальное подтверждение значений фактора гетерогенности.

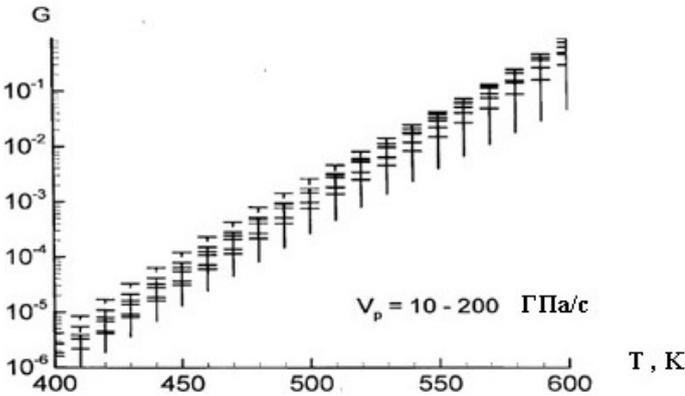


Рисунок 3. Фактор гетерогенности согласно обобщению работ ряда авторов [5] в зависимости от температуры перегретой воды перед соплом в указанном диапазоне скоростей падения давления (V_p).

Более универсальным (справедливым, как в случае первой, так и второй рассматриваемой модели) для определения зоны доминирования нуклеации при диспергировании перегретой жидкости (и, соответственно, для ограничения применимости как первой, так и второй модели) является критерий Якоба [9].

Критический перегрев (после которого основную роль в диспергировании потока играет нуклеация) для данного случая по данным экспериментов ОИВТ РАН [8] составляет около 170 °С ($T_0 = 240$ °С) (звездочки на рисунке 4).

Рассматриваемые модели относятся именно к этой области доминирования нуклеации в процессе диспер-

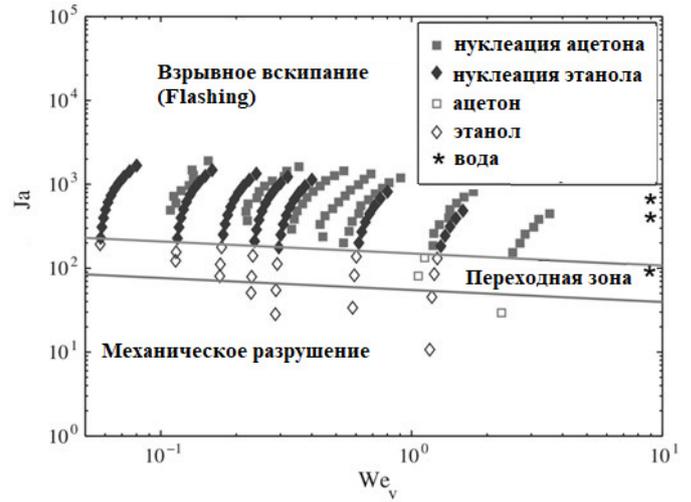


Рисунок 4. Характер фрагментации в факеле распыла при различных числах Якоба и Вебера [9].

гирования перегретой воды. Доля микронной моды капель в этой области мала (меньше 20% по массе) и, по-видимому, обусловлена особенностями нуклеации в пограничных слоях и процессом коагуляции капель. При меньших перегревах (в переходной области) значительную роль в диспергировании перегретой воды начинает играть механическое разрушение струи, приводя к существенному нарастанию доли микронной моды в факеле распыла по мере снижения температуры перегрева.

4. МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ ОБЪЕМНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ РАСТВОРЕННЫХ В ЖИДКОСТИ ГАЗОВ

Применительно к вскипанию перегретой воды в конфузorno-диффузornoм сопле был рассмотрен иной, физически существенно более обоснованный, подход к описанию гетерогенной нуклеации [10].

Механизм развития критических кластеров можно представить себе следующим образом: паровые пузырьки начинают расти на всех газовых пузырьках (центрах гетерогенной нуклеации), размер которых больше критического радиуса. При известном распределении гетерогенных центров по размерам и их общем объеме можно учесть их влияние на процесс нуклеации и превращение жидкостно-пузырькового потока в паро-капельный поток (“flashing”). Для этого необходимо правильно описать начальную фазу роста пузырьков и знать исходное распределение газовых гетерогенных центров по размерам. Остановимся на этом вопросе подробнее.

Полагаем, согласно проведенным исследованиям применительно к кавитации [11] (рисунок 5), что вся совокупность самых мелких пузырьков с $R_i \leq 5 \cdot 10^{-9}$ м; $n_i \sim 2 \cdot 10^3$ достаточно стабильно существует в больших количествах (порядка 10^{18} в м³) даже при самой глубокой деаэрации (> 99%) и может быть отнесена к устойчивому фону. При этом, соответствующее ему свободное газосодержание воды — незначительно.

Согласно [12] “... парообразование может начаться только при том неперменном условии, если в жидкости имеются готовые зародыши с конечным радиусом

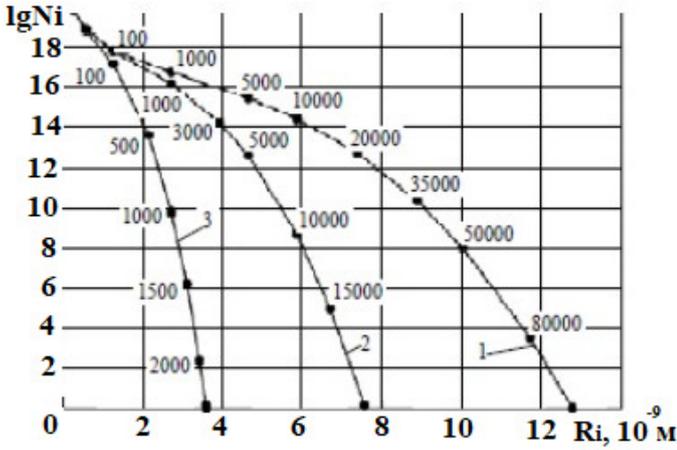


Рисунок 5. Распределение по радиусам (R_i) объемной концентрации (N_i) пузырьков свободного газа в воде при уровнях газосодержания α : 0.5 (1), 0.1 (2), 0.01 (3), согласно [11]. Рядом с расчетными точками приведено число молекул газа в пузырьке.

кривизны $R > R_{cr}$ (обычно такими зародышами служат пузырьки воздуха)”.
Испарение воды внутрь газовых пузырьков (до достижения ими критического радиуса) прекращается, как только парциальное давление пара внутри пузырька становится больше давления насыщения при температуре окружающей жидкости (равной температуре внутри пузырька). Поскольку в рассматриваемом случае давление в пузырьке размером в несколько нанометров в несколько раз превышает давление в жидкости, а температура в пузырьке равна температуре жидкости, то массовая доля пара в газопаровой среде пузырька, соответствующая достижению равновесия, мала и не обеспечивает заметного роста пузырька. Его рост, по нашему мнению, связан с другими, описанными ниже, процессами.

Фоновые пузырьки находятся в непрерывном броуновском движении. При наличии пресыщения (при превышении газосодержания в жидкости по сравнению с равновесным) молекулы “свободного” газа поглощаются (адсорбируются, коагулируют) при столкновении с пузырьком в силу их гидрофобности [13]. Увеличение массы пузырька за счет коагуляционного потока может быть представлено как произведение объема (определяемого как площадь проекции поверхности пузырька на плоскость, перпендикулярную линии движения, умноженную на расстояние, проходимое пузырьком в единицу времени) на массовую концентрацию “свободного” газа в этом объеме.

При этом согласно [14] при рассмотрении уравнения движения для x компоненты частицы (пузырька) в броуновском движении (уравнение Ланжевена):

$$M\ddot{x} = -M\beta\dot{x} + MA(\tau), \tag{8}$$

может быть определено среднеквадратичное смещение частицы (пузырька):

$$\langle x^2 \rangle = (2kT/M\beta)\tau, \tag{9}$$

и скорость смещения частицы (пузырька):

$$\langle \dot{x} \rangle^2 = 2kT/M, \tag{10}$$

где $M\beta = 6\pi R\mu$; $MA(\tau)$ — флуктуирующая сила, действующая на частицу; μ — вязкость жидкости; τ — время; k — постоянная Больцмана; T — температура жидкости; x — смещение пузырька, тогда коагуляционно-адсорбционный поток:

$$j_A = \langle \dot{x} \rangle 2\pi R^2 C_0 = \sqrt{2kT/M} 2\pi R^2 C_0. \tag{11}$$

Массовую концентрацию “свободного” газа найдем из следующих соображений: в процессе движения перегретой жидкости в сопле при падении давления происходит процесс десорбции растворенных в ней газов в соответствии с законом Генри.

При падении давления в конфузурной части сопла в воде оказывается определенное количество свободных молекул газа. В рассматриваемом случае: ($T_0 = 240$ °C; давление насыщения $P_S = 3.3$ МПа; давление на входе в сопло $P_0 = 3.5$ МПа; падение давления в сопле $\Delta P \sim 1$ МПа) выделяется ~ 0.65 кг/м³ H₂O смеси кислорода и азота (21:79%) или ~ 0.03 м³/м³ H₂O газа [15, 16].

При этом имеют место еще три процесса. Во-первых, это процесс диффузии газа из пузырька из-за превышения молекулярной концентрации газа в пузырьке над концентрацией “свободного” газа в жидкости в силу уравнения Лапласа.

При этом диффузионный поток может быть записан как:

$$j_D = 4\pi R^2 D \frac{dC}{dx} \sim 4\pi R^2 D \frac{C_b - C_0}{h}. \tag{12}$$

Здесь: D — коэффициент диффузии газа в жидкости; C_b — массовая концентрация смеси газов в пузырьке $C_b = C_0 + C_\infty + 2\sigma/R$; h — равновесная диффузионная толщина $h = \sqrt{D\tau}$ в соответствии с [17]; τ — время движения жидкости в диффузоре до достижения размеров критического парового пузырька.

В рассматриваемом случае коэффициент диффузии газа в воде $D = 10^{-9}$ м²/с; $\sigma \sim 3 \cdot 10^{-2}$ Н/м; $R_{eq} = 5 \cdot 10^{-9}$ м. Критический радиус парового зародыша составляет $R_{cr} = 2\sigma/(P_S - P) = 7.5 \cdot 10^{-8}$ м.

Во-вторых, это уменьшение концентрации “свободного” газа в воде в процессе адсорбции его пузырьками. И, наконец, в-третьих, это броуновская коагуляция самих пузырьков.

Далее запишем уравнение для изменения массы пузырька во времени.

$$\frac{dm}{d\tau} = (J_A - J_D) \tag{13}$$

Откуда, с учетом:

$$m = \frac{4\pi R^3}{3} \rho_g, \quad \rho_g = C_b \frac{P_0 + 2\sigma/R}{\mathfrak{R}T}, \tag{14}$$

получим зависимость радиуса пузырька от времени:

$$dR = \frac{2(R\mathfrak{R}T)^{1.5}}{h(9P_0R + 12\sigma)} \left[\frac{C_0 h \sqrt{kT}}{\sqrt{4/3\pi R^3(P_0R + 2\sigma)h}} - 2D((P_0R + 2\sigma) + C_0 R \mathfrak{R}T) \right] d\tau. \tag{15}$$

Численно интегрируя, с учетом изменения концентрации свободного газа в жидкости:

$$\frac{dC_0}{d\tau} = dmN_b, \quad (16)$$

находим изменение радиуса газового пузырька во времени и, соответственно, время, необходимое для достижения газовым пузырьком критического радиуса парового пузырька при текущем значении температуры и давления (рисунок 6).

Здесь: m — масса пузырька; R — радиус пузырька; ρ_g — плотность газа в пузырьке; C_b — массовая концентрация газа в пузырьке; C_0 — массовая концентрация “свободного” газа в жидкости; P_0 — давление в жидкости; σ — поверхностное натяжение; \mathfrak{R} — газовая постоянная; T — температура жидкости; N_b — число пузырьков в 1 м^3 жидкости;

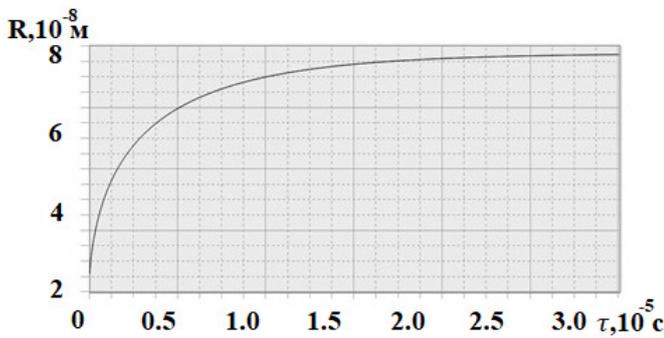


Рисунок 6. Изменение радиуса газового пузырька во времени.

Что касается броуновской коагуляции самих газовых пузырьков, то она может быть оценена в соответствии с теорией быстрой коагуляции Смолуховского [17, 18]. Однако неизвестная величина коэффициента аккомодации при столкновении пузырьков не позволяет, на данном этапе, включить этот процесс в расчетную модель. Заметим, однако, что коагуляция пузырьков (как бы ни был мал коэффициент аккомодации) способна только увеличить скорость их роста.

Отметим, что в рассматриваемых условиях массовая концентрация “свободного” газа в жидкости при росте газовых пузырьков до размера критических паровых зародышей меняется незначительно (рисунок 7).

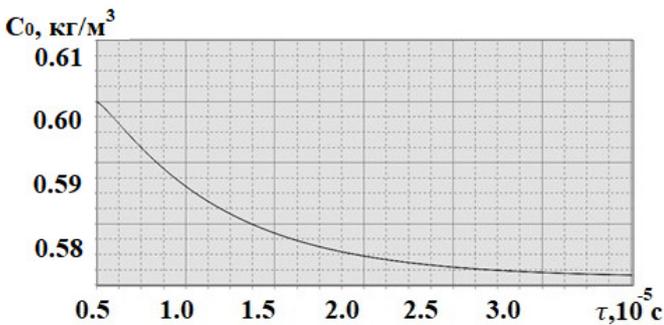


Рисунок 7. Изменение содержания “свободного” газа в жидкости от времени после десорбции.

Соответствующий расчет, при указанных условиях, показывает, что время роста пузырька до дости-

жения им критического радиуса (парового) составляет $< 10^{-4}$ с. Это время соответствует при рассматриваемых условиях продвижению потока в диффузоре примерно на 7 мм. Из расчета также следует, что объема образующихся гетерогенных центров недостаточно для преобразования потока в паро-капельный поток, и необходимо рассмотреть рост соответствующих паровых пузырьков, для чего используется подход, изложенный в работе [19], позволяющий описать рост паровых пузырьков на соответствующих центрах гетерогенной нуклеации в соответствии с аппроксимацией уравнения Рэлея–Лэмба.

Согласно [19]:

$$\frac{t}{t_*} = \sqrt{\frac{2}{3}} \ln \left[1 + \frac{\chi + \sqrt{\chi^2 + 2\bar{\mathfrak{R}}_0\chi}}{\bar{\mathfrak{R}}_0} \right], \quad (17)$$

$$R_{cr} = \frac{2\sigma}{P_S - P_l}, \quad t_* = R_0 \sqrt{\frac{2\rho_l}{2\Delta P}}, \quad (18)$$

где $\bar{\mathfrak{R}}_0 = R_{cr}/R$; $\chi = 1 - \xi$; $\xi = R/R_0$; R_0 — средний радиус газового пузырька, центра гетерогенной нуклеации; t_* — динамический масштаб времени; ρ_l — плотность жидкости; P_l — давление в жидкости; P_S — давление насыщения, соответствующее температуре жидкости; R — радиус пузырька в соответствующий момент времени; R_{cr} — критический радиус пузырька при парообразовании.

При этом, точка пересечения кривых на рисунке 8 соответствует моменту преобразования потока в паро-капельный поток, считая с момента начала парообразования. Отметим, что время роста собственно паровых пузырьков до преобразования потока составляет всего около $1.5 \cdot 10^{-7}$ с.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА КАПЕЛЬ СУБМИКРОННОЙ МОДЫ

Средний диаметр капель при преобразовании потока в диффузоре из пенообразного состояния в паро-капельное с учетом дальнейшего испарения капель рассчитывается, согласно упрощенной модели, следующим образом.

Согласно гипотезе Кеплера самая высокая плотность упаковки равных сфер, которая может быть достигнута простой регулярной (и нерегулярной) упаковкой равна $\pi/3\sqrt{2} \sim 0.7405$. Расстояния от центров областей, заполненных водой, до центров окружающих сфер равно $\sqrt{3}/2$ для тетраэдрических и $\sqrt{2}$ для октаэдрических вариантов упаковки, если радиус сферы равен 1.

Объем жидкой фазы при плотной упаковке пузырьков ~ 0.26 от общего объема. При этом число межшаровых полостей (будущие капли) вдвое превышает число пузырьков сферической формы. При дальнейшем испарении капли в процессе движения (исходя из располагаемой энтальпии), с учетом формулы (2), согласно расчету, объем капли (для рассматриваемых условий) уменьшится \sim на 20%, и на выходе из сопла ее радиус составит $\sim 0.2 \cdot 10^{-6}$ м. Это значение хорошо коррелирует с экспериментальным распределением капель по размерам (в факеле распыла) полученным в результате анализа индикатрис рассеяния лазерного излучения [3, 4] на установке “Распыл” ОИВТ РАН (рисунок 9).

Следует отметить, что начальные воздушные микропузырьки имеют некий спектр по размерам (рисунок 5), и растущие на них в дальнейшем паровые

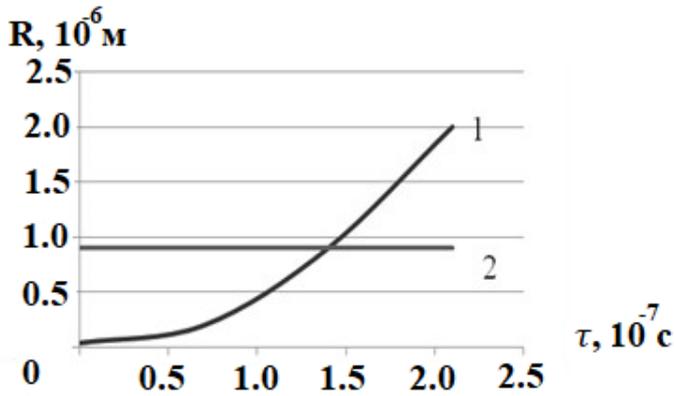


Рисунок 8. Зависимость радиуса пузырька R от времени τ (при $T_0 = 240$ °С; $P_0 = 3.5$ МПа). 1 — изменение радиуса пузырька во времени; 2 — размер пузырька при преобразовании потока в паро-капельный поток в соответствии с объемным соотношением фаз.

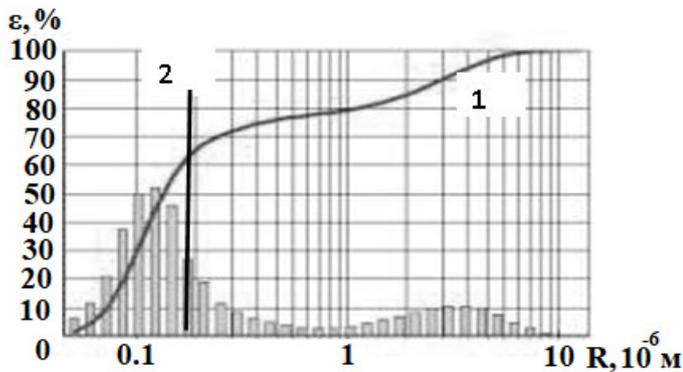


Рисунок 9. Зависимость массовой доли микронных и субмикронных капель ϵ от их радиуса R в факеле распыла ($T_0 = 240$ °С; $P_0 = 3.6$ МПа); 1 — эксперимент; 2 — расчетная оценка.

пузырьки имеют различные (в достаточно узком диапазоне) размеры в зависимости от исходного диаметра. При этом нет принципиальных препятствий для получения соответствующих распределений пузырьков по размерам при необходимости получения более детальной расчетной информации о распределении капель по размерам в факеле распыла.

Еще одним косвенным подтверждением правильности предложенного расчетно-теоретического описания процесса “взрывной” гетерогенной нуклеации в конфузorno-диффузорном сопле (которая, при рассматриваемых условиях, в соответствии с расчетом должна происходить на расстоянии около 7 мм от горловины сопла) может служить сопоставление с результатами экспериментального исследования распыления перегретой воды при различной длине диффузора (рисунок 10). Эти результаты могут быть интерпретированы следующим образом: только если длина диффузорной части сопла становится меньше 12 мм, происходит заметное расширение факела распыла сразу на выходе из сопла, что говорит о вскипании вне сопла (как у коротких сопел). То есть вскипание внутри диффузора происходит на расстоянии $4.5 < L < 12.5$ мм, что соответствует расчетным результатам.

Предлагаемая модель согласуется и с еще одним экспериментальным фактом. При изменении температуры в диапазоне 200–260 °С положение максимума и характер распределения массовой доли субмикронной моды практически не зависят от температуры. Это говорит о примерно одинаковом числе исходных центров гетерогенной нуклеации, т.е. соответствует данным [11].

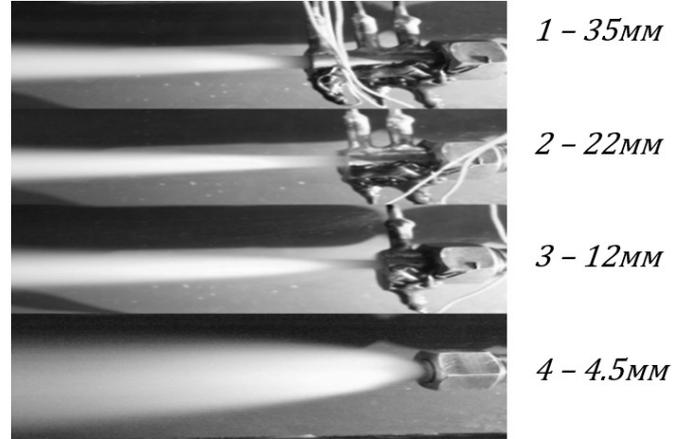


Рисунок 10. Вид факела распыла перегретой воды в зависимости от длины диффузора.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предлагаемая новая модель гетерогенной нуклеации является более предпочтительной для описания процесса гетерогенной нуклеации при вскипании перегретой воды в конфузorno-диффузорном сопле при адиабатическом течении. Она адекватно описывает физическую ситуацию без привлечения фактора гетерогенности, вносящего значительную неопределенность в результаты расчетов по КТГН и требующего экспериментального подтверждения при каждом изменении режимных параметров или геометрии сопла.

2. Указанный подход к описанию гетерогенной объемной нуклеации, рассматривая растущие газопыльчатые пузырьки при десорбции в качестве центров гетерогенной нуклеации, дает возможность расчета времени их роста до преобразования потока в паро-капельный поток и позволяет определить средний диаметр капель субмикронной моды с учетом последующего испарения капель в диффузоре. Модель более устойчива к малым изменениям входных параметров по сравнению с КТГН с фактором гетерогенности.

3. Как одна, так и другая расчетная модель гетерогенной нуклеации позволяют рассчитать размер капель субмикронной моды лишь при доминирующей роли нуклеации в процессе распыления, т.е. при достаточно больших перегревах, при этом существование микронной моды объясняются пристеночными процессами.

4. Предлагаемый подход (имеющий характер принципиального описания модели) имеет, разумеется, более широкий диапазон применения, чем приведенное описание вскипания перегретой жидкости в конфузorno-диффузорном сопле при указанных параметрах. Расчеты при изменении параметров, применительно к распылению через конфузorno-диффузорное сопло (в частности, подробное исследование влияния степени

перегрева жидкости на формирование распределения капель соответствующего субмикронного размера), и сопоставление результатов с соответствующими экспериментальными данными выходят за рамки данной статьи и требуют дополнительных расчетно-теоретических и экспериментальных исследований. Кроме того, описанная модель гетерогенной нуклеации приложима и к вскипанию перегретой жидкости при сбросе давления в любой системе, содержащей перегретую жидкость, что также требует отдельного рассмотрения, с учетом времени развития рассматриваемых процессов.

Авторы выражают признательность д.т.н. Ю.А. Зейгарнику за ценные советы и полезные обсуждения результатов исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсеньев Л В и Беркович А Л 1996 *Теплоэнергетика* **4** 18–22
2. Alekseev V B, Zalkind V I, Ivanov V L, Nizovskiy V L and Schigel S S 2019 *High Temperature* **4** 547–554
3. Zalkind V I, Zeigarnik Y A, Nizovskiy V L, Nizovskiy L V and Schigel S S 2018 *J. of Physics Conference Series* **1128** 1
4. Dombrovskiy L A 1990 *High Temperature* **28** 1242–1245
5. Кумзерова Е А 2004 *Диссертация на соискан. уч. степени к.ф.м.н. Численное исследование образования и роста пузырей пара в условиях падения давления жидкости* (Санкт-Петербург: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН)
6. Labuntsov D A and Krutykov A P 1979 *Int. J. Heat and MASS Transfer.* **22** 989–1002
7. Ермаков Г В, Липнягов Е В и Перминов С А 2012 *Теплофизика и аэромеханика* **19** 769–779
8. Zalkind V I, Zeigarnik Y A, Nizovskiy V L, Nizovskiy L V and Schigel S S 2019 *J. of Physics Conference Series* **13592019** 0120349
9. Cleary V, Bowenk P and Witlox H 2007 *Journal of Hazardous Materials* **142** 786–796
10. Залкинд В И, Зейгарник Ю А, Низовский В Л и Низовский Л В Щигель С С 2022 *Теплофизика и физическая гидродинамика: современные вызовы* **7** 75
11. Макаров В К и Макарова Т В 2008 *Труды Одесского политехнического университета* **2** 219–221
12. Гухман А А 1974 *Применение теории подобия к исследованию процесса теплообмена* (Москва: Высшая школа)
13. Макаров В К и В Чулкова Н 1989 *Труды Одесского политехнического университета* **1** 175–177
14. Морс Ф 1968 *Теплофизика* (М.: Наука)
15. Бараненко В Н, Фальковский Л Н, Киров В С, Мусиенко А Н и Леонтовский А М 2009 *Атомная энергия* **64** 291–292
16. Бараненко В Н, Сысоев В С, Фальковский Л Н, Киров В С и Мусиенко А Н 2004 *Атомная энергия* **11** 133–134
17. Куни Ф М, Огенько В М, Ганюк Л Н и Гречко Л Г 1993 *Коллоидный журн.* **55** 22–27
18. Михеева Е В, Пикула Н П и Асташкина А П 2013 *Коллоидная химия* (Томск: Издательство Томского политехнического университета)
19. Авдеев А А 2015 *ТВТ* **53** 569–578

Влияние диаметра примесных частиц на инициирование газовой детонации ударными волнами

В. П. Ефремов и Л. Р. Обручкова

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: o_liliya@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 5 июля 2024 г.

Аннотация. Известно, что присутствие инертных частиц в потоке реагирующей газовой среды может, с одной стороны, ослаблять или подавлять детонацию, а с другой стороны, явиться причиной воспламенения, тем самым в ряде случаев ускорив возникновение детонации. В настоящей работе проведен численный анализ влияния диаметра одиночной частицы на инициирование детонации в горючей смеси при ее сжатии ударной волной. Показано, что в исследованном диапазоне диаметров частиц влияние диаметра на инициирование детонации носит пороговый характер. Наличие инертной частицы в потоке ускоряет воспламенение и последующее инициирование детонации в потоке за ударной волной, но только при внесении в поток частицы определенного размера. Частицы меньшего диаметра не оказывают влияния на процесс воспламенения.
<https://doi.org/10.33849/2024104>

1. ВВЕДЕНИЕ

При накоплении горючих газов в рабочих циклах технических систем, используемых в различных отраслях промышленности, существует реальная опасность взрыва и детонации этих газов. Обеспечение взрывобезопасности требует понимания физических механизмов воспламенения и детонации, а также определения количественных характеристик инициирования горения [1]. В обзоре [2] указано, что детонация может возникнуть в ограниченном диапазоне условий (давлений, составов смесей и т.п.). Любое отклонение анализируемой задачи по инициированию детонации от использования одномерной модели стационарной волны [3] может вызвать изменение предельных величин, причем как в сторону замедления, так и в сторону содействия воспламенению, как это показано в [2]. Например, стенки каналов, на которых выполняется условие прилипания, могут способствовать более раннему воспламенению при прохождении ударной волны. Численный расчет, проведенный в работе [4], показал, что с учетом трения на стенках время индукции может оказаться намного меньшим по сравнению со временем индукции в одномерном приближении без трения.

Требования к безопасности технологических процессов так же могут ужесточаться, если в газе присутствует примесь твердотельных частиц, поскольку в этом случае пределы воспламенения могут смещаться, в том числе и в сторону их расширения. Изменение пределов воспламенения и детонации в газообразных смесях, содержащих твердотельные частицы, может быть связано как с процессами испарения или горения этих частиц [5], так и с их газодинамическим воздействием на реагирующий поток, имеющим место даже в случае химически инертных частиц [6].

В работе [7] рассмотрены явления ослабления и подавления детонации в смеси водорода с кислородом, в которой скорость детонации уменьшается за счет добавления в горючую смесь инертных твердых частиц песка. В этой работе было показано, что с уменьшением размера частиц и с ростом их объемной концентрации скорость детонации значительно уменьшается. Рассмотренный эффект является положительным для решения задач безопасности детонационно-опасных объектов.

Роль частиц при инициировании газовой детонации была планомерно обсуждена в работе [8], где представлен обзор экспериментов по ударно-волновому инициированию горения смесей пыль – горючая смесь. Рассмотрено воспламенение частиц пыли в условиях, создаваемых за падающей и отраженной ударными волнами. В частности, актуальность настоящей работы подтверждается указанием, сформулированным в работе [8], на непрозрачность вспыхивающей смеси, что делает невозможным экспериментально прояснить детали процесса одиночного воспламенения частиц.

В экспериментах по изучению воспламенения в машинах быстрого сжатия [9] было обнаружено, что перед воспламенением газовой смеси загорались микрочастицы, случайным образом распределенные в горючей смеси.

В [10] появление областей воспламенения в ударной трубе также происходило в присутствии частиц, специально добавленных экспериментаторами в газовую смесь. Поскольку в потоке вследствие трения или каталитических реакций на поверхности частиц может локально выделяться дополнительная энергия, то таким образом эти частицы могут создавать локальные очаги воспламенения.

В работе [11] было подробно исследовано влияние размера расчетной сетки и кинетики химических реакций на воспламенение в результате падения ударной волны на плохообтекаемое тело. Численно обнаружена стадия, на которой зона реакции заметно приближается к поверхности тела, что приводит к дополнительному выделению тепла от высокотемпературных реакций. При дальнейшем повышении разрешающей способности температурные флуктуации усиливаются и могут заметно возмущать поток.

В работе [12] была предложена математическая модель расчета инициирования детонации частицей малого размера, движущейся в горючих смесях со сверхзвуковой скоростью. В этой работе стационарные и нестационарные расчеты сравнены с экспериментальными данными и сделан вывод о преимуществе для задач с движущейся частицей нестационарных расчетов с динамической адаптацией численных сеток.

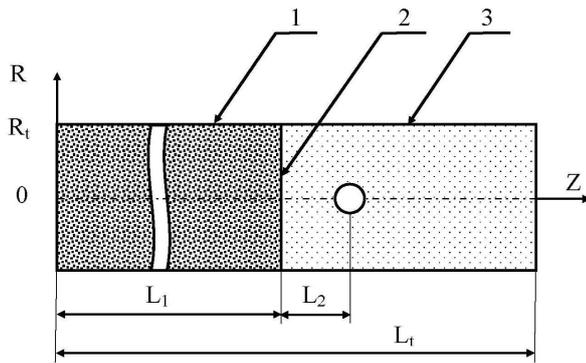


Рисунок 1. Геометрия задачи. 1 — камера высокого давления, 2 — диафрагма, 3 — камера низкого давления.

Ранее в работе [13] были численно исследованы разогревы, вызываемые взвешенными в не реагирующем газе частицами за фронтом ударной волны. Были визуализированы поля температуры, формирующиеся в окрестности частицы. Было показано, что инертная газовая смесь, содержащая одну частицу, нагревается в области между передней поверхностью частицы и фронтом отраженной от нее ударной волны, то есть в области дозвукового течения. Далее нагретый газ попадал в область за частицей. В работе [14] рассмотрение разогревов в окрестности частицы было дополнено моделированием химических реакций в потоке с целью выявить влияние частиц на иницирование газовой детонации. Было численно подтверждено, что частицы играют роль промутеров детонации, и было показано, каким образом происходит воспламенение вблизи частицы.

Настоящая работа является развитием подходов, рассмотренных ранее в [13, 14]. При этом внимание сфокусировано на исследовании явления ускорения воспламенения в присутствии частицы варьируемого размера в газовой смеси заданного состава.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для того, чтобы достичь ясного понимания влияния отдельной частицы на воспламенение газообразной смеси, мы использовали следующую идеализированную постановку задачи. В работе моделировался процесс воспламенения водород-кислородной смеси в потоке за падающей ударной волной в результате торможения потока помещенной в поток 160-микронной частицей. Геометрия задачи схематически показана на рисунке 1.

Ударная труба была разделена на камеру высокого давления и камеру низкого давления диафрагмой бесконечно малой толщины. Раскрытие диафрагмы происходило мгновенно в момент времени $t = 0$. Газы в обеих частях трубы изначально находились при температуре $T_1 = 300$ К. Камера низкого давления заполнялась водород-кислородной смесью стехиометрического состава, камера высокого давления заполнялась гелием. Давление толкающего газа в камере высокого давления задавалось равным $P_1 = 0.659$ МПа. Давление реагирующей смеси в камере низкого давления: $P_0 = 0.101$ МПа. Эти начальные условия соответствовали формированию

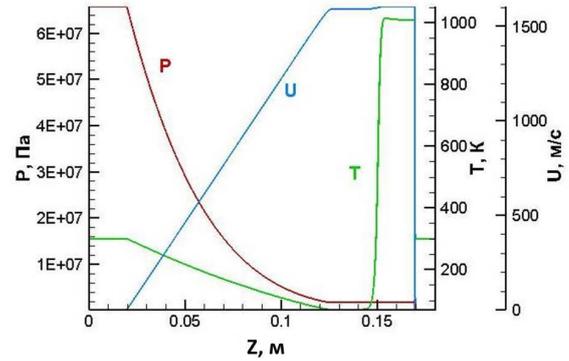


Рисунок 2. Профили давления, температуры и массовой скорости вдоль оси ударной трубы, иллюстрирующие решение задачи о распаде разрыва.

ударной волны с числом Маха 13.65, давление за фронтом ударной волны — 1.66 МПа, температура — 1010 К.

В рамках настоящего исследования задача о воспламенении в потоке за ударной волной, содержащем микрочастицу, решалась для случаев использования сферических частиц различного диаметра: 80, 90, 100, 120, 160 и 320 мкм. Модель ударной трубы не является принципиальной для рассмотрения возможности зажигания газа в условиях сверхзвукового потока, засеянного частицами. Однако, постановка задачи о развитии процесса в ударной трубе позволяет видеть реалистичность достижения исследуемых параметров в лабораторных условиях.

В рамках сформулированной постановки задачи поток ударно нагретого газа формировался в соответствии с решением задачи о распаде произвольного разрыва. Формирование ударной волны при распаде разрыва демонстрируется на рисунке 2. На рисунке 2 показаны характерные профили давления, температуры и скорости потока в момент подхода фронта ударной волны к частичке. Длина трубы составляла 0.18 м, что, как видно по рисунку 2, исключало влияние отраженной от переднего торца трубы ударной волны на процесс воспламенения вблизи инертной частицы. Для выявления особенностей воспламенения и формирования детонации в присутствии 100-микронных частиц рассматривались режимы с воспламенением до прихода контактного разрыва в сечение, в котором была помещена частица.

Выбор радиуса частицы был обусловлен компромиссом между двумя требованиями. С одной стороны, необходимо исследовать влияние на воспламенение и возможность иницирования детонации частиц микронных размеров, характерных для условий, реализуемых в лабораторных экспериментах и в случае развития аварийных ситуаций на промышленных объектах. С другой стороны, уменьшение размера модельной частицы ведет к необходимости увеличения разрешения расчетной сетки и существенному увеличению времени расчета и соответствующих компьютерных ресурсов.

В рамках принятой постановки задачи частица на рассматриваемых временных масштабах считалась неподвижной. Поверхность частицы предполагалась адиабатической. Приближение адиабатичности приемлемо лишь для времен, не превышающих время

температурной релаксации $t_t \approx \frac{R^2}{\chi}$, где χ — коэффициент температуропроводности материала частицы, $\text{м}^2/\text{с}$; R — радиус частицы. Приближение неподвижности частицы допустимо для времен, меньших времени скоростной релаксации $t_U \approx \frac{m}{6\pi\eta R}$, где m — масса частицы, η — динамическая вязкость газа, $\text{Па}\cdot\text{с}$. В рамках рассматриваемой в настоящей работе постановки задачи исследовались процессы, развивающиеся в окрестности частицы на временных масштабах, много меньших обоих времен релаксации. В такой постановке теплопроводность и теплоемкость частицы исключались из рассмотрения. Для проверки сделанных допущений была проведена оценка количества тепла, поглощаемого частицей из потока, чтобы проанализировать насколько изменится картина поля температур при учете указанных свойств частицы. Расчеты, представленные в работе [13], показали, что тепло, поглощенное частицей за время порядка времени релаксации скорости частицы к скорости потока, намного меньше тепла, дополнительно выделенного в потоке за то же время вследствие торможения потока в присутствии частицы, поэтому картина поля температур с учетом теплопроводности и теплоемкости частицы существенно не изменяется в этом интервале времени.

Радиус расчетной области был выбран таким образом, чтобы избежать воздействия косых, отраженных от боковой стенки ударных волн, на процессы, развивающиеся в окрестности частички.

Используемые для решения задачи модельные уравнения и расчетные методики являются традиционными. Для расчетов был использован компьютерный код, широко используемый ранее для решения задач газодинамики горения, например, в [15] и реализующий решение уравнений газодинамики реагирующего газа с применением эйлерово-лагранжева подхода, так же известного как метод “крупных частиц” [16]. В процессе расчетов характеризующие поток физические величины определяются в центрах ячеек эйлеровой сетки, а их изменение за шаг по времени рассчитывается в три этапа. Используемая в данной работе реализация метода “крупных частиц” имеет первый порядок точности по времени и второй порядок точности по пространству [17]. Сама математическая модель представляет из себя стандартную запись балансных уравнений для сжимаемого реагирующего газа с учетом вязкости, теплопроводности и диффузии. Подробная запись уравнений в эйлеровых переменных приведена, например, в работе [18]. Размеры расчетных ячеек варьировались и составляли одну десятую от диаметра частицы. Например, для частицы диаметром 160 мкм ячейка была 16×16 мкм².

Уравнения состояния свежей смеси и продуктов горения задавались на основе таблиц NASA путем интерполяции [19]. Кинетика горения водородно-кислородной смеси описывалась согласно хорошо зарекомендовавшему себя кинетическому механизму [20], с хорошей точностью воспроизводящему как качественные, так и количественные особенности воспламенения и горения водород-кислородной смеси.

Для проверки применимости используемого кода для расчетов полей температур и других параметров потока было проведено тестирование кода на задаче оценки максимального разогрева, получаемого при полной

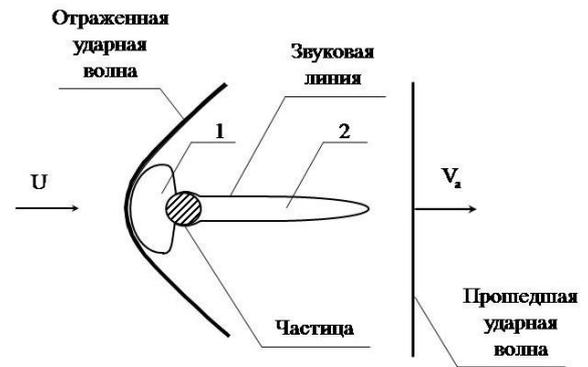


Рисунок 3. Схема взаимодействия сверхзвукового течения газа и частицы за фронтом ударной волны.

остановке потока при натекании на абсолютно жесткую стенку [13]. Полученные результаты показали хорошее соответствие с аналитическими оценками для идеального газа [21]. Численные и аналитические данные совпали. Рассчитанные температуры оказались немного (примерно на 5%) меньше по сравнению с предсказываемыми аналитически, что связано с использованием в расчетах [13] табличного уравнения состояния.

В рамках настоящего исследования за время индукции будем принимать временной интервал между открытием диафрагмы и расчетным временем, когда температура газа в окрестности частицы превысит $1.05 T_2$, где T_2 — температура за фронтом ударной волны. Согласно данным из [22] время индукции в присутствии частицы уменьшается на порядок в сравнении со временем индукции в чистой смеси.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В простом одномерном расчете воздействия ударной волны на горючий газ воспламенение газа происходит не на фронте ударной волны, а в области контактного разрыва. При рассмотрении распада разрыва в конкретный момент времени после открытия диафрагмы очевидно, что горючий газ вблизи поверхности раздела горячего и толкающего газов находится в сжатом и разогретом состоянии большее время, чем газ непосредственно за фронтом ударной волны. В каждый последующий момент ударная волна захватывает непрореагировавшую смесь, а горючий газ вблизи контактной поверхности подвергается всё более длительному воздействию повышенной температуры. В результате этого экзотермическая стадия реакции наступает вблизи контактной поверхности раньше, чем в других областях ударной трубы, где сжатие в ударной волне происходит позже.

Если в поток помещена частица, то при падении на нее ударной волны от частицы отходит отраженная ударная волна. Между фронтом отраженной ударной волны и поверхностью частицы формируется область, в которой газ дополнительно сжат и разогрет. На рисунке 3 область разогретого и более плотного газа отмечена цифрой 1. Разогрев связан с торможением потока на частице. За частицей также формируется область разогретого газа. Необходимо отметить, что тепло в сверхзвуковом потоке в основном выделяется

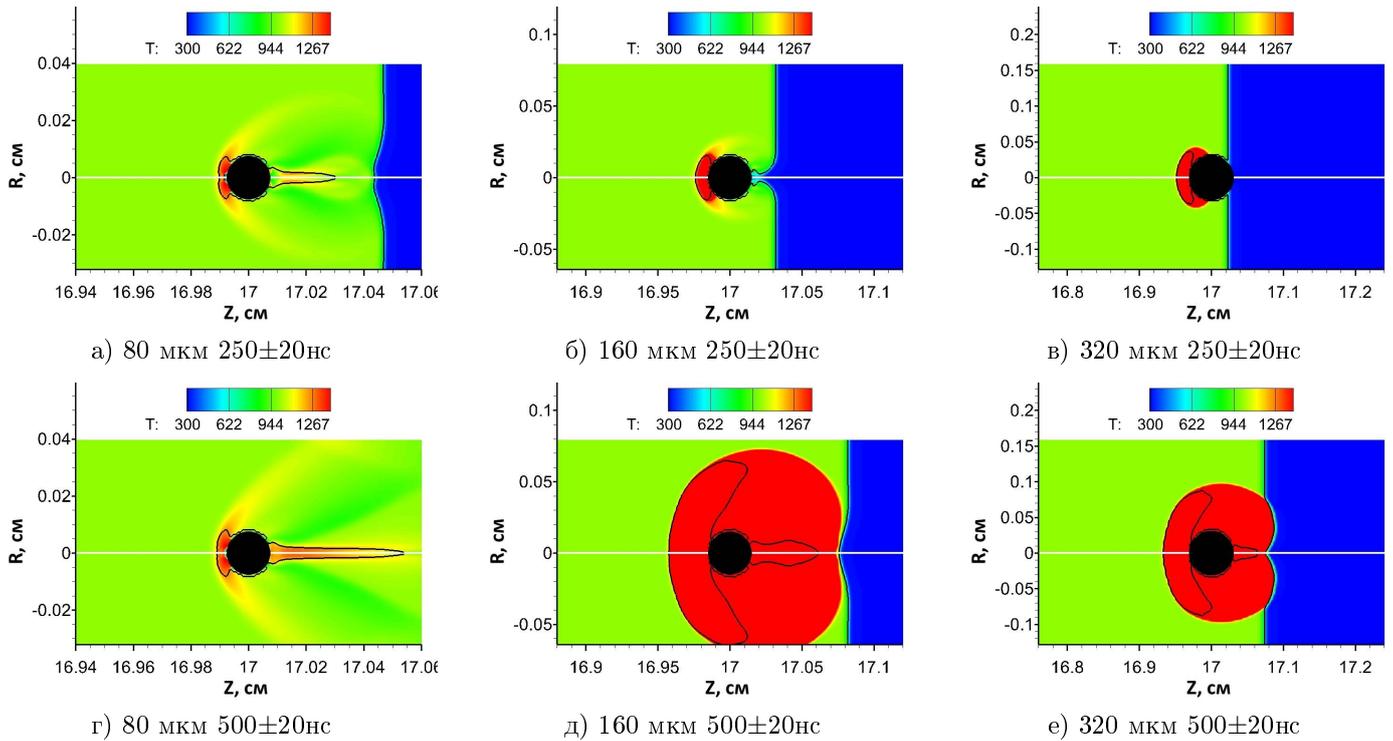


Рисунок 4. Визуализация взаимодействия сверхзвукового течения газа и частицы.

в области замедленного дозвукового течения (на рисунке 3 эта область ограничена звуковой линией, замыкающей внутри себя области 1 и 2 [13]). Звуковая линия показывает место в потоке, где локальное число Маха равно 1. На рисунке 3 V_a обозначает скорость фронта прошедшей ударной волны, U — скорость газа за фронтом прошедшей волны.

Сопоставление расчетов для разных диаметров частицы приведено на рисунке 4 на примере картины поля температуры в два последовательных момента времени Δt после момента соприкосновения ударной волны с частицей. Расчеты производились в двумерной цилиндрической системе координат, в которой координата R — расстояние до точки от оси трубы, координата Z — расстояние до точки от начала трубы. Поля рассчитываемых величин симметричны относительно поворота вокруг оси трубы. На рисунке 4 видно, что при наименьшем в представленных расчетах диаметре 80 мкм детонация не происходит, поскольку при таком размере частицы энерговыделение в ее окрестности недостаточно для инициирования детонации. Для двух других диаметров 160 и 320 мкм поля температуры и других термодинамических величин в окрестностях частицы указывают на воспламенение смеси и распространение детонационной волны.

На рисунке 4 видно, каким образом частица деформирует фронт ударной волны. При дальнейшем прохождении фронта его искажение, вызванное взаимодействием с частицей, сглаживается и нивелируется при удалении на 3–4 диаметра частицы вдоль по потоку. В промежуточных расчетах с диаметром частицы 90, 100 и 120 мкм также произошло инициирование детонации.

Схема стационарного обтекания частицы показана на рисунке 5. Внешняя линия (1) — фронт отраженной от частицы ударной волны, внутренняя линия (2) —

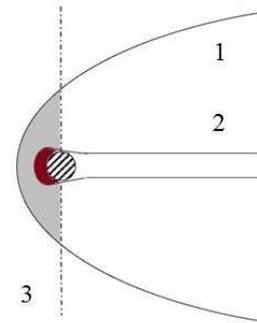


Рисунок 5. Схема стационарного обтекания частичек.

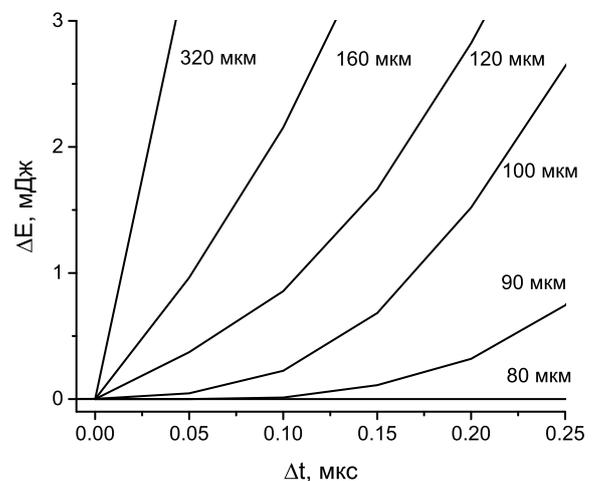


Рисунок 6. Энергии, выделенные в потоке в результате торможения на частицах разного диаметра.

звуковая. Область, отмеченная серым цветом, а именно: от гиперболической поверхности, показанной линией 1, до плоскости, обозначенной штрихпунктирной линией 3 — область, внутри которой формируется очаг воспламенения, то есть выделение энергии за счет торможения именно в этой области определяет условия воспламенения. При этом наибольшую роль играет подобласть, ограниченная звуковой линией и выделенная на рисунке красным цветом, и энергия во всей области торможения потока перед частицей (серая область) отличается от выделившейся в области, ограниченной звуковой линией (красная) не более чем на 10%, что свидетельствует о том, что воспламенение смеси и формирование детонации происходит в области торможения потока вблизи передней поверхности частицы, в дозвуковой области.

Энергии, выделенные в потоке в результате торможения о поверхность частицы, показаны на рисунке 6. По оси абсцисс отложен промежуток времени, проходящий после касания поверхности частицы фронтом ударной волны. На рисунке видно, что имеется некоторый предельный диаметр одиночной частицы, такой, что в случае частицы с диаметром выше предельного в ее окрестности инициируется детонация. В случае диаметра меньшего, чем предельный, газ вблизи частицы прогревается, но вследствие недостаточной для воспламенения энергии детонация не инициируется. В исследованном диапазоне диаметров предельное значение диаметра частицы составило 80 мкм. Характерные значения энергии, определяющие воспламенение, по порядку величины соответствуют известным данным о критических энергиях воспламенения водород-кислородных смесей [23].

4. ВЫВОДЫ

В работе на основе численного анализа задачи об инициировании детонации в потоке реагирующего газа с взвешенной в нем микрочастицей показано, что существенное ускорение воспламенения и инициирования детонации имеет место только в случае относительно крупных частиц (с диаметром более 80 мкм для стехиометрической водород-кислородной смеси). Причем в случае частиц больше предельного размера время индукции от диаметра не зависит.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена с использованием суперкомпьютерных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСП РАН).

Авторы признательны И.С. Яковенко за интересные и плодотворные дискуссии и поддержку в расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maas U and Warnatz J 1988 *Combustion and Flame* **74** 53–69
2. Ciccirelli G and Dorofeev S 2008 *Progress in Energy and Combustion Science* **34** 499–550
3. Зельдович Я Б 1940 *Журн. эксп. и теор. физ.* **10**(5) 542–568
4. Kiverin A D and Yakovenko I S 2018 *Physical Review Fluids* **3** 053201
5. Linteris G T and Babushok V I 2009 *Proceedings of the Combustion Institute* **32** 2535–2542
6. Kaneshige M J and Shepherd J E Oblique detonation stabilized on a hypervelocity projectile *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion* (The Combustion Institute) pp 3015–22
7. Федоров А В, Тропин Д А и Бедарев И А 2010 *Физика горения и взрыва* **46**(3) 103–115
8. Kauffman C W, Sichel M and Wolanski P 1991 Dynamic structure of detonation in gaseous and dispersed media *Fluid mechanics and its applications* vol 5
9. Shushkov S 2012 *Eng. Phys. Thermophys.* **85** 867
10. Hanson R K and Davidson D F August 2–7, 2015 *25th ICDERS* (Leeds UK) p 0260
11. Pavlavanni P K et al 2019 *Proceedings of the Combustion Institute* **37**(3) 3637–3644
12. Bedarev I A, Temerbekov V M and Fedorov A V 2018 Calculation of detonation initiation in a hydrogen/oxygen/argon mixture in by a small-diameter spherical projectile *AIP Conference Proceedings* vol 1939 p 020003
13. Обручкова Л Р, Балдина Э Г и Ефремов В П 2017 *Тензоэнергетика* **3** 77–87
14. Efremov V P, Obruchkova L R, Kiverin A D and Ivanov M F 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **32** 012073
15. Ivanov M F, Kiverin A D, Yakovenko I S and Liberman M A 2013 *International Journal of Hydrogen Energy* **38**(36) 16427–16440
16. Белоцерковский О М и Давыдов Ю М 1982 *Метод крупных частиц в газовой динамике. Вычислительный эксперимент* (Москва: Наука)
17. Иванов М Ф, Киверин А Д и Пиневиц С Г 2015 *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”* **5** 51–68
18. Иванов М Ф, Киверин А Д и Гальбурт В А 2008 *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”* **4** 38–45
19. McBride B J, Gordon S and Reno M A 1993 Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species *Technical Memorandum* 4513 (NASA)
20. Keromnes A et al 2013 *Combust. Flame* **160** 995
21. Гейдон А и Герл И 1966 *Ударная труба в химической физике высоких температур* (Москва: Мир)
22. Efremov V P, Obruchkova L R and Kiverin A D 2019 *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences* **6** 67–82
23. Гельфанд Б Е, Попов О Е и Чайванов Б Б 2008 *Водород: параметры горения и взрыва* (Москва: Физматлит)

О влиянии галогенсодержащих соединений на процесс саморазложения ацетилена

А. В. Дракон и А. В. Еремин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

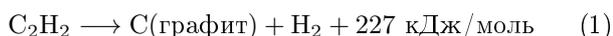
E-mail: drakon@jiht.ru

Статья поступила в редакцию 17 июля 2024 г.

Аннотация. Экспериментально исследовано влияние галогензамещенных углеводородов, широко применяющихся как пожаротушащие агенты, на процесс саморазложения ацетилена C_2H_2 за ударными волнами, приводящего к образованию сажи и молекулярного водорода. Показано, что присутствие хлор-, бром- и йодсодержащих соединений приводит к значительному сокращению времени индукции сажеобразования. Для описания наблюдаемых эффектов предложен кинетический механизм, позволивший описать промотирующее влияние галогенов на начальный этап саморазложения ацетилена и образования диацетилена C_4H_2 . Расчетные времена индукции сажеобразования оказались значительно завышены по сравнению с экспериментом, что указывает на неполноту современных кинетических механизмов формирования сажи. <https://doi.org/10.33849/2024105>

1. ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен C_2H_2 широко применяется в промышленности. Среди прочих распространенных углеводородов он выделяется наличием в его молекуле $H-C\equiv C-H$ тройной связи, которая обуславливает чрезвычайно большую энтальпию образования. В связи с этим реакция графитизации



является существенно экзотермической, а ацетилен при повышенных давлениях оказывается способным к саморазложению, которое может распространяться как в дефлаграционном режиме со скоростями в несколько десятков сантиметров в секунду, так и в детонационном, со скоростями, достигающими 2000 м/с [1]. Это свойство ацетилена приводит к необходимости применения специальных методов его хранения.

В последние годы высказывалась идея использования ацетилена как основы нового энергетического цикла, использующего энергию конденсационной детонации углерода [2]. Совершенствование существующих и, в особенности, развитие новых технологий использования ацетилена поднимает вопрос об эффективности имеющихся средств обеспечения взрывобезопасности.

В качестве пожаротушащих агентов широко применяются галогензамещенные углеводороды, называемые хладонами или фреонами. В отличие от инертных сред, их пожаротушащее действие основано не только на вытеснении кислорода из очага пожара и понижении его температуры, но и на химических реакциях связывания активных радикалов горения (H , OH , HO_2 и пр.), конкурирующих с цепными реакциями развития воспламенения. Это позволяет использовать их не только для тушения развившегося пожара, но и для предотвращения воспламенения горючих смесей. Их физические свойства делают их удобными для применения в стационарных системах — в частности, большинство из них являются жидкостями при нормальных условиях или же сжижаются при сравнительно небольших давлениях. Высокая теплота испарения способствует дополнительному охлаждению очага пожара. Более ста лет назад в роли такого вещества был впервые использо-

ван четыреххлористый углерод CCl_4 [3]. Дальнейшая история развития средств химического пожаротушения являлась поисками компромиссов между стоимостью, эффективностью и безопасностью для здоровья человека и окружающей среды. В середине XX века широкое распространение получили бромсодержащие ингибиторы, такие как CF_2Br_2 (Halon 1202), CF_3Br (Halon 1301), CF_2BrCl (Halon 1211) и $C_2F_4Br_2$ (Halon 2402) [4]. Сильное влияние на индустрию пожаротушения оказало принятие Монреальского протокола, ограничивающего производство и использование разрушающих озоновых слой соединений, и Кигалийской поправки, дополнившей список веществами с высоким парниковым потенциалом [5], что стимулировало поиск и внедрение новых соединений. По совокупности параметров в настоящее время практически безальтернативными оказываются йодсодержащие ингибиторы, в частности трифторйодметан CF_3I (FIC-13I1, известный также под названиями “Триодид” и “Йодогард”) [6].

Однако, уже в классической работе [7], посвященной кинетике химического ингибирования горения, было отмечено, что галогены могут не только связывать активные радикалы, подавляя воспламенение, но и, напротив, способствовать их наработке и тем самым ускорять его. В ряде работ [8–10] было показано, что реакции вида $CH_4 + X \rightarrow CH_3 + HX$, где X — атомарный галоген (Cl , Br , I), образующийся при пиролизе хладона, приводят к значительному ускорению воспламенения метан-кислородных смесей, содержащих добавки широкого спектра пожаротушащих агентов — CCl_4 , $C_2F_4Br_2$, C_3F_7I , CF_3I .

Согласно результатам [9, 10], галогеналканы оказывают ингибирующее влияние на самовоспламенение ацетилен-кислородных смесей за ударными волнами. В работе [11], однако, было продемонстрировано, что добавка 3% CCl_4 к смесям 30% $C_2H_2 + Ar$ значительно сокращает время индукции сажеобразования за ударными волнами при давлениях 19–25 бар и температурах 1050–1750 К. Проведенный анализ связал этот эффект с реакцией $C_2H_2 + Cl \rightarrow C_2H + HCl$, инициирующей цепные реакции начальных стадий полимеризации ацетилена.

Целью настоящей работы было экспериментальное изучение влияния галогенсодержащих ингибиторов

Таблица 1. Исследованные смеси и параметры экспериментов.

Смесь	T (K)	P (бар)
10% C ₂ H ₂ + Ar	1550–1940	10.7–12.0
10% C ₂ H ₂ + 1% CCl ₄ + Ar	1150–1540	12.0–14.4
10% C ₂ H ₂ + 1% C ₂ F ₄ Br ₂ + Ar	1270–1750	11.0–13.3
10% C ₂ H ₂ + 1% CF ₃ I + Ar	1490–1740	12.0–13.4

горения, а именно CCl₄, C₂F₄Br₂ и CF₃I, на саморазложение ацетилен, инициированное ударной волной.

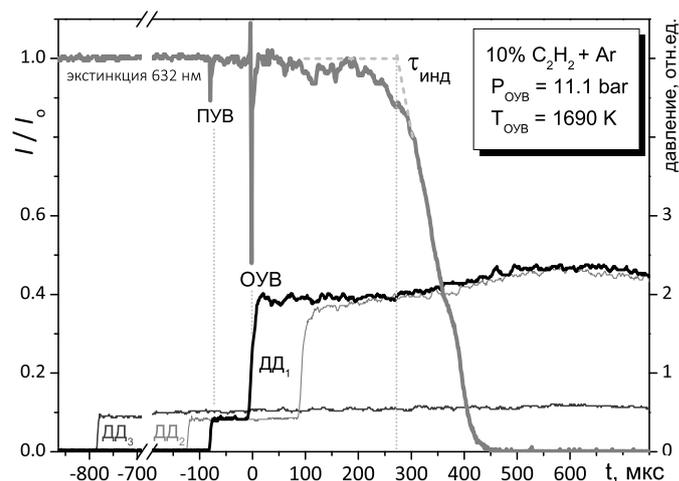
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

2.1. Эксперимент

Эксперименты проводились на ударной трубе стандартной диафрагменной конструкции. Камера высокого давления (КВД) имела длину 2.2 м и круглое сечение диаметром 32 мм, камера низкого давления (КНД) — длину 2.6 метров и квадратное сечение со стороной 27 мм. Труба была оборудована тремя пьезоэлектрическими датчиками давления, расположенными на расстояниях 23 мм, 67 мм и 700 мм от торцевой плоскости КНД, которые использовались для измерения скорости падающей ударной волны (ПУВ) базовым методом. Расчет параметров ударно-нагретого газа за отраженной ударной волной (ОУВ) выполнялся с использованием свободно распространяемого программного обеспечения SDToolBox [12] в рамках общепринятой теории идеальной ударной трубы, основанной на законах сохранения для газовой среды с известной зависимостью теплоемкости от температуры. Исследуемые смеси составлялись манометрическим образом и выдерживались в смесевом баллоне не менее 12 ч перед проведением экспериментов. Состав смесей и параметры проведенных экспериментов приведены в таблице 1.

Оптические окна позволяли осуществлять спектроскопическую диагностику ударно-нагретых потоков. Процесс конденсации углерода и сажеобразования наблюдался путем регистрации сигнала экстинкции, т.е. ослабления прошедшего через исследуемую среду лазерного излучения длиной волны 633 нм, на расстоянии 23 мм от торцевой плоскости. Примеры полученных в эксперименте сигналов давления и экстинкции приведены на рисунке 1.

При прохождении ударной волны на сигнале экстинкции наблюдались шпирен-пики, вызванные отклонением луча на градиенте плотности во фронте волны. Ключевым наблюдаемым в эксперименте параметром являлся период индукции сажеобразования, определявшийся как отрезок времени от прохождения ударной волны до резкого возрастания оптической плотности среды вплоть до ее практической непрозрачности, вызванной быстрым, взрывообразным формированием сажевых частиц. Значение времени индукции определялось как точка пересечения касательной в точке максимального наклона сигнала экстинкции с опорным уровнем сигнала. Одновременно регистрировалось возрастание давления в исследуемом сечении, вызванное тепловыделением в процессе конденсации углерода.

**Рисунок 1.** Типичные сигналы давления и экстинкции, полученные в эксперименте.

2.2. Моделирование

Кинетическое моделирование проводилось с использованием программного пакета с открытым исходным кодом Cantera, свободно распространяемого в виде библиотеки языка программирования Python [13]. Расчет проводился в приближении нульмерного реактора постоянного объема. Входными параметрами расчета являлись давление, температура и состав смеси, результатами — временные профили концентраций компонентов смеси и ее макропараметров.

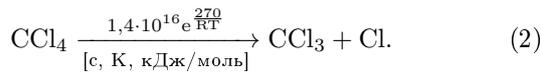
В качестве основы кинетического механизма, позволяющего описать сажеобразование в ацетилене в присутствии исследуемых хладонов, использовалась наиболее современная версия детального кинетического механизма окисления и пиролиза углеводородных топлив, развитого группой CRECK Миланского технического университета [14]. Данный механизм выгодно отличается тем, что включает секционную модель роста крупных полиароматических углеводородов (ПАУ) и сажи (где каждая секция обозначается как BIN_n), позволяющую проводить моделирование сажеобразования в рамках задачи газофазной химической кинетики без привлечения дополнительных методов расчета (таких как, например, метод моментов) [15]. Согласно предложенной авторами работы [15] интерпретации, BIN_n при n ≤ 4 рассматриваются как крупные ПАУ, при 5 ≤ n ≤ 12 — как сферические сажевые частицы, при n > 12 — как агрегаты сферических частиц с фрактальной размерностью 1.8. В соответствии с этим в настоящей работе в качестве параметра, характеризующего выход сажи, принималась величина Y, представляющая собой отношение суммы массовых долей всех BIN_n, n ≥ 5, к массовой доле углерода в смеси.

Кинетика пиролиза и окисления хладонов по своей сложности как минимум сопоставима с аналогичной кинетикой углеводородов, однако значительно хуже изучена экспериментально. Исторически развитие средств пожаротушения опиралось преимущественно на результаты натуральных испытаний и экспериментов, позволявших определить лишь самые общие характеристики горения. Несмотря на достаточно продолжительную историю экспериментального исследования кинетики хладонов,

многие реакции остаются крайне малоизученными, особенно в области повышенных (> 1000 K) температур, характерных для условий ударно-трубного эксперимента, и соответствующие кинетические модели зачастую используют расчетные данные, являющиеся скорее достаточно грубыми оценками значений константы скорости.

Развитию кинетических механизмов пиролиза фтор- и йодсодержащих углеводородов и их влияния на горение водорода и метана были посвящены работы [16, 17] и ряд других исследований тех же авторов, в ходе которых были систематизированы данные большого количества работ по кинетике галоалканов. Последняя версия механизма, представленная в [18], использует новейшие данные глобально оптимизированного механизма горения углеводородов FFCM-1 [19] и валидирована на экспериментальных данных по скоростям распространения пламени в метан-кислородных смесях с добавками ингибиторов горения. Данный механизм был применен для описания пиролиза CF_3I и взаимодействия его продуктов — в частности, атомарного йода I — с углеводородными соединениями.

Кинетика пиролиза четыреххлористого углерода достаточно детально исследовалась в работах [20, 21]. Экспериментальными и расчетными методами было получено значение константы скорости ключевой реакции

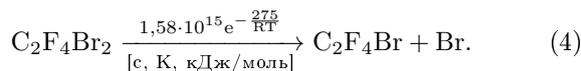


Следует, однако, отметить, что константа не менее значимой реакции

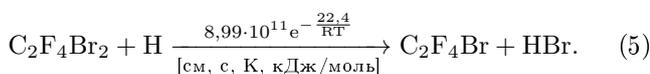


была оценена лишь приблизительно как $k_3 \approx 0.1k_2$. Кинетика дальнейшего пиролиза хлорных соединений и их взаимодействия с водородными и углеводородными радикалами исследовалась в ряде работ, среди которых можно отметить [22, 23]. На основании обобщения литературных данных авторами настоящей работы был предложен механизм, позволивший успешно описать влияние добавки CCl_4 на воспламенение метана и водорода за ударными волнами [9], а также результаты масс-спектрометрических исследований пиролиза CCl_4 в условиях ударно-трубного эксперимента [24].

Наименее экспериментально изученным из рассматриваемых соединений остается $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, кинетика пиролиза которого практически не развита. В работе [25] предложена константа скорости реакции отрыва атома Br



В работе [26] дана оценка константы скорости обменной реакции



В настоящей работе был использован заведомо упрощенный и не претендующий на высокую кинетиче-

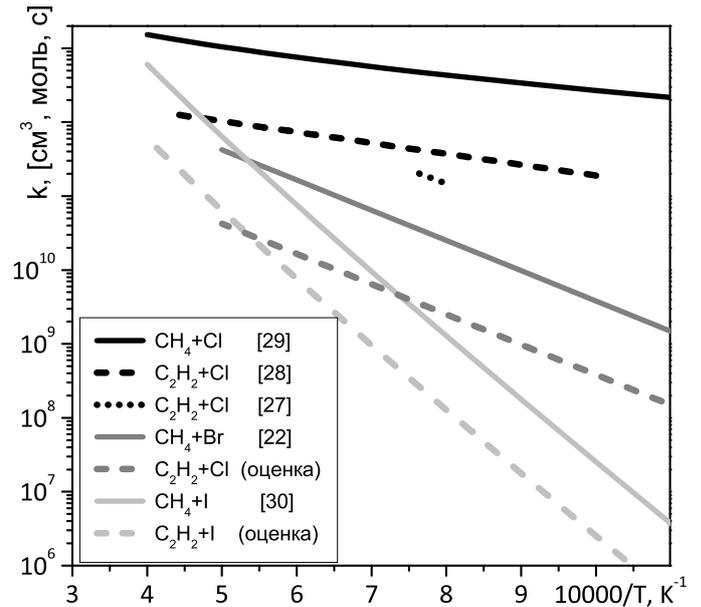
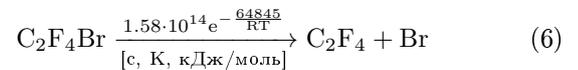


Рисунок 2. Значения скоростей обменных реакций метана и ацетилена с атомарными галогенами.

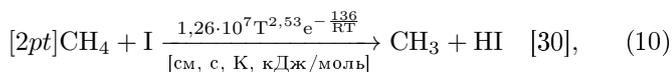
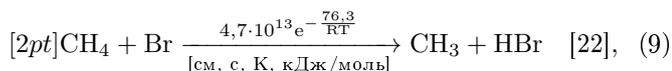
скую точность механизм. В его рамках предполагалось, что константа скорости реакции отрыва второго атома брома



составляет $k_6 = 0.1k_4$, а значения констант скоростей реакций продуктов пиролиза с атомарным водородом были выбраны таким образом, чтобы обеспечить описание экспериментально наблюдаемого влияния добавки $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ на воспламенение метана и водорода за ударными волнами [9]. Кинетика рекомбинации брома и его взаимодействия с водородом была взята из работы [22]. Литературные данные по реакциям взаимодействия ацетилена с атомами галогена также крайне немногочисленны. Реакции вида $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ имеют большую практическую значимость для химии верхних слоев атмосферы, т.к. ответственны за уменьшение концентраций атомарных галогенов. При повышенных температурах, однако, протекают реакции вида $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{HX}$, изученные значительно хуже. Взаимодействие ацетилена с хлором исследовалось в работах [27] и [28]. В рассматриваемом в настоящей работе интервале температур их данные хорошо согласуются друг с другом. В данных расчетах было принято значение константы скорости

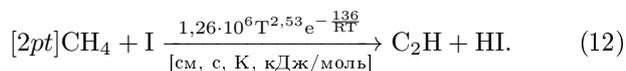
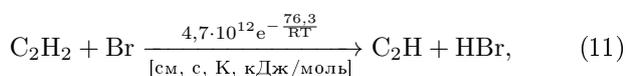


Данных по скоростям реакции ацетилена с атомарным бромом и йодом в литературных источниках обнаружить не удалось. Известны, однако, оценки констант скоростей реакций



ранее использовавшиеся авторами в механизмах, описывающих воспламенение метана в присутствии хладонов и продемонстрировавших хорошее согласие с результатами экспериментов [9, 10].

На рисунке 2 представлены температурные зависимости констант скоростей реакций (7)–(10). Можно видеть, что для обменной реакции с атомарным хлором с хорошей точностью выполняется $k_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 0,1k_{\text{C}_2\text{H}_4}$. На основании экстраполяции этого соотношения на другие галогены были приняты значения



3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общепринятым подходом к анализу времен индукции сажеобразования является их нормировка на абсолютную концентрацию углерода в смеси, $\tau = t[C]^n$. В ряде работ предлагались различные значения n для описания сажеобразования в различных углеводородах. В работе [31] показано, что значение $n = 1$ позволяет описать единой зависимостью результаты экспериментов по сажеобразованию в ацетилене в широком диапазоне относительных концентраций (0.1–30.0% C_2H_2) и давлений. Это значение было использовано и в настоящей работе. Температурные зависимости нормированных соответствующим образом времен индукции сажеобразования представлены в аррениусовских координатах на рисунке 3. Можно видеть, что присутствие добавок всех рассмотренных ингибиторов горения приводит к сокращению времени индукции сажеобразования и сдвигу температурной зависимости в область более низких температур. Обращает на себя внимание также изменение угла наклона зависимости. Извлеченная из него эффективная энергия активации процесса составляет около 114 кДж/моль для смеси 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$, в то время как в присутствии добавок CF_3I , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и CCl_4 она составляет 178 кДж/моль, 88 кДж/моль и 137 кДж/моль соответственно.

На рисунке 4 приведены расчетные временные профили выхода сажи Y и концентраций промежуточных соединений $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ и C_4H_2 в смеси 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$ с добавками хладонов при давлении 12 бар и температуре 1500 К. Как видно из рисунка 4(а), предложенный кинетический механизм предсказывает ускорение сажеобразования в присутствии добавок галогенсодержащих соединений, однако расчет сильно завышает время индукции сажеобразования. Кроме того, в случае добавки CCl_4 относительная величина эффекта промотирования оказывается сильно недооцененной. В то же время, как

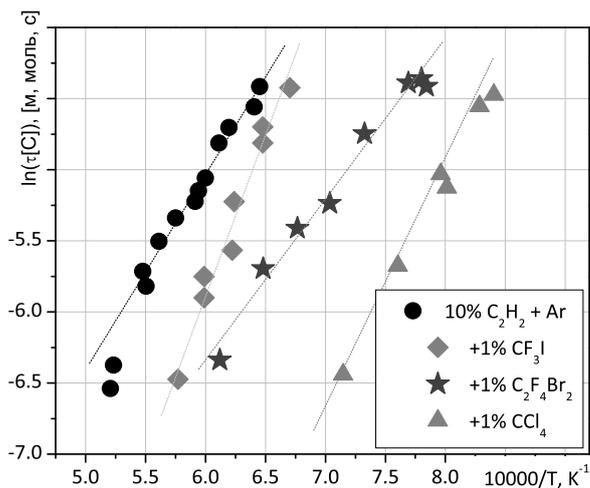


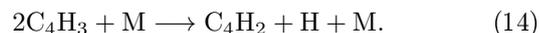
Рисунок 3. Экспериментальные значения времен индукции сажеобразования в смеси 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$ в присутствии добавок ингибиторов горения CCl_4 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и CF_3I (линии — интерполяция данных).

видно из рисунка 4(б), в расчете наблюдается значительно более сильное влияние добавки CCl_4 на время достижения пиковой концентрации диацетилена C_4H_2 , рассматривающегося как одно из основных соединений, определяющих последующее формирование сажи [32]. Следует отметить, что в не содержащей добавок смеси пиковая концентрация как диацетилена (рисунок 4(б)), так и прочих промежуточных соединений (бензол, пирен (рисунок 4(б)) и пр.) достигается приблизительно в одно и то же время, соответствующее периоду индукции сажеобразования (рисунок 4(а)); введение же в смесь галогенсодержащих добавок приводит к значительному разнесению этих моментов во времени.

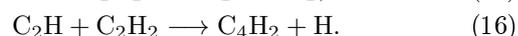
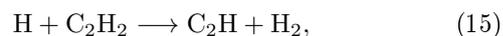
К настоящему времени достаточно хорошо экспериментально изучена кинетика цепных реакций первых стадий саморазложения ацетилена. В соответствии с данными [33] при низких температурах ($T < 1800$ К) доминирующей иницирующей реакцией оказывается



за которой немедленно следует быстрая диссоциация C_4H_3 :

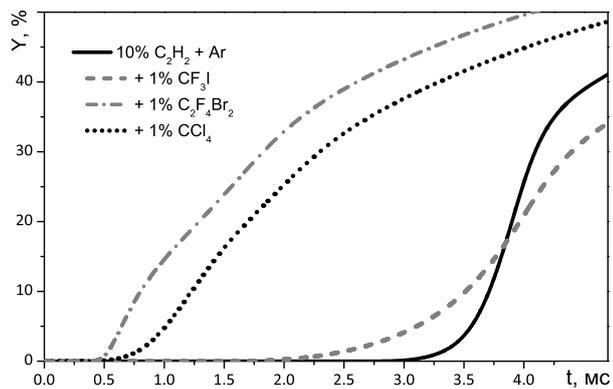


Атомарный водород, образующийся в реакциях (13–14), участвует в цепных реакциях разложения ацетилена:

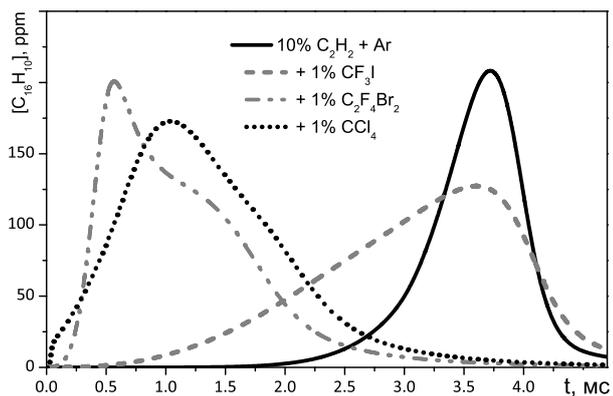


Характерная скорость разложения ацетилена преимущественно определяется реакцией (15) с энергией активации 95–116 кДж/моль [22, 34], являющейся “бутылочным горлышком” процесса.

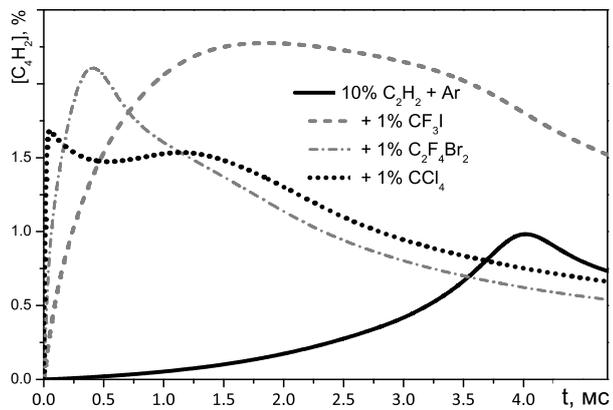
Заметная доля тепловыделения, однако, происходит при конденсации ацетилена на поверхности сформированных сажевых частиц. В связи с этим корректное



(a)



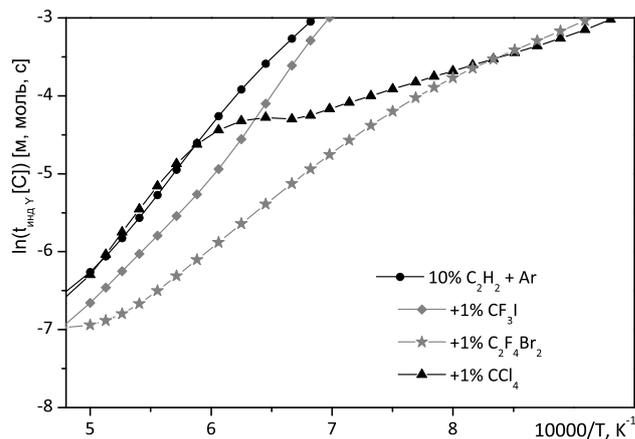
(б)



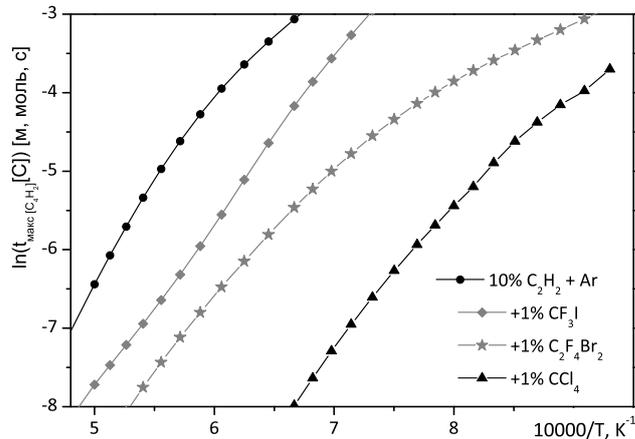
(в)

Рисунок 4. Расчетные временные профили выхода сажи (a), концентрации пирена (б) и диацетилена (в).

описание процесса бескислородного горения ацетилена оказывается невозможным без модели формирования зародышей сажи, задача создания которой не может считаться до конца решенной. В современной литературе считается общепринятым, что в ходе реакций пиролиза исходного углеводородного топлива образуются полиароматические углеводороды (пирен, коронен и др.), и сажевый зародыш образуется в результате коагуляции таких молекул. Наиболее распространенным является так называемый механизм НАСА (от англ. “hydrogen-abstraction-acetylene-addition”). Развитые в рамках этого подхода кинетические модели позволили добиться большого прогресса в описании формирования сажевых частиц при пиролизе многих углеводородов, но сталкива-



(a)



(б)

Рисунок 5. Расчетные температурные зависимости времени индукции сажеобразования (a) и достижения максимальной концентрации диацетилена (б) в смеси 10% $C_2H_2 + Ar$ в присутствии добавок ингибиторов горения CF_3I , $C_2F_4Br_2$ и CCl_4 .

ются со значительными трудностями при описании сажеобразования в ацетиле [35], что стимулирует поиск альтернативных моделей формирования сажи. В литературе, в частности, неоднократно высказывалась идея об определяющей роли полииновых молекул $C_{2n}H_2$ в зародышеобразовании [36]. Она сталкивалась с жесткой критикой, указывающей на невозможность непротиворечивого описания термодинамических свойств полиинов большой длины [37], однако ввиду остроты проблемы описание сажеобразования полииновая модель продолжает развиваться в ряде недавних работ [38, 39]. На текущий момент, однако, не существует публично доступного механизма, включающего полииновый канал образования сажи.

На рисунке 5 приведены в аррениусовских координатах температурные зависимости расчетного времени индукции сажеобразования (рисунок 5(a)) и времени достижения максимальной концентрации диацетилена C_4H_2 (рисунок 5(б)). Можно видеть, что предложенный механизм обеспечивает хорошее качественное согласие ускорения начальных стадий саморазложения ацетилена и образования диацетилена с экспериментальными результатами, однако значения времен индукции сажеобразования оказываются существенно завышенными

и хуже согласуются с экспериментом. Обращает на себя внимания особенно резкое различие этих двух зависимостей в случае рассмотрения добавки CCl_4 . По-видимому, замедление формирования сажи связано с высокой эффективностью CCl_4 и продуктов его пиролиза как нейтрализатора активных радикалов H , играющих ключевую роль в росте ПАУ по НАСА-механизму, являющемуся основным в использованном механизме роста сажи [14, 15]. Неспособность механизма корректно описать как время индукции сажеобразования в чистом ацетилене в условиях ударно-трубного эксперимента (что ранее отмечалось авторами в работе [35]), так и влияние галогенсодержащих добавок на поздние стадии сажеобразования, является свидетельством существования альтернативных НАСА-механизму каналов формирования сажевых зародышей.

Таким образом, можно отметить, что полученные результаты по исследованию процессов сажеобразования в смесях ацетилена с галогенсодержащими соединениями могут рассматриваться как инструмент развития и валидации моделей, описывающих формирование зародышей сажи.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что экспериментально наблюдаемое ускорение сажеобразования при пиролизе ацетилена в присутствии галогенсодержащих соединений качественно соответствует предсказываемому современным кинетическим механизмом ускорению начальных стадий саморазложения ацетилена, однако скорость последующего сажеобразования оказывается существенно недооцененной, что указывает на неполноту механизма. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании кинетических моделей роста сажи, развитии методов обеспечения пожаро- и взрывобезопасности промышленных предприятий, использующих ацетилен, и при разработке новых энергетических технологий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания №075-00270-24-00 от 27.12.2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Б А 1969 *Физика взрыва ацетилена* (Москва: Химия)
2. Голуб В В, Гуренцов Е В, Емельянов А В, Еремин А В и Фортов В Е 2015 *ТВТ* **53** 383–9
3. Wharry D and Hirst R 1974 *Fire Technology: Chemistry and Combustion* (UK: Institution of Fire Engineers, Leicester)
4. 1983 NFPA 12-СТ, Tentative standard on halon 2402 fire extinguishing systems *Report* (National Fire Protection Association, Quincy, MA)
5. 2018 Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer *Report* (Halon Technical Options Committee)
6. 2012 NFPA 2001, Standard on clean agent fire extinguishing systems *Report* (National Fire Protection Association, Quincy, MA)
7. Hastie J W 1973 *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **77** 733–54
8. Azatyan V V, Shebeko Y N, Shebeko A Y and Navtsenya V Y 2010 *Russian Journal of Physical Chemistry B.* **4** 760–8
9. Drakon A, Eremin A, Matveeva N and Mikheyeva E 2017 *Combust. Flame* **176** 592–8
10. Drakon A and Eremin A 2018 *Combust. Sci. Tech.* **190** 2061–5
11. Drakon A, Emelianov A and Eremin A 2014 *Shock Waves* **24** 231–7
12. Browne S, Ziegler J, Bitter N, Schmidt B, Lawson J and Shepherd J SDToolbox. Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling. Explosion Dynamics Laboratory GALCIT Technical Report FM2018.001 URL <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/doc/ShockDetonation/ShockDetonation.pdf>
13. Goodwin D G, Moffat H K, Schoegl I, Speth R L and Weber B W 2023 Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes *Report*
14. Ranzi E, Cavallotti C, Cuoci A, Frassoldati A, Pelucchi M and Faravelli T 2015 *Comb. Flame* **162** (5) 1679–91
15. Saggese C, Ferrario S, Camacho J, Cuoci A, Frassoldati A, Ranzi E, Wang H and Faravelli T 2015 *Comb. Flame* **162** (9) 3356–69
16. Babushok V I, Noto T, Burgess D R, Hamins A and Tsang W 1996 *Combust. Flame* **149** 351–67
17. Babushok V I, Linteris G T and Meier O C 2012 *Combust. Flame* **149** 3569–75
18. Babushok V I, Burgess D R and Linteris G T 2022 *Combust. Sci. Technol.* **195** 3908–22
19. Smith G P, Tao Y and Wang H 2016 Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1) URL <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>
20. Michael J V, Lim I P, Kumaran S S and Kiefer J H 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 1914–9
21. Kumaran S S, Su M C, Lim K P, Michae J V, Wagner A F and Harding L B 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 7541–9
22. Baulch D L, Duxbury J, Grant S J and Montague D C 1981 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** 1–721
23. Leylegian J C, Law C K and Wang H 1998 *Proc. Symp. Combust.* **27** 529–36
24. Drakon A, Aghsaei M, Eremin A, Dürrstein S, Böhm H, Somnitz H, Fikri M and Schulz C 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 2821–8
25. Tsang W 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 2812–7
26. Petrova L D, Azatyan V V, Baratov A N, Makeev V I and Kondenko E E 1976 *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **25** 879–81
27. Weissman M and Benson S W 1984 *Int.l J. Chem. Kin.* **16** 307–33
28. Емельянов А В, Еремин А В и Яценко П И 2017 *ТВТ* **55** 806–12
29. Michelsen H A and Simpson W R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1476–88
30. Mečiarová K, Šulka M, Canneaux S, Louis F and Černušák I 2011 *Chem. Phys. Lett.* **517** 149–54
31. Eremin A 2012 *Prog. Energy Combust. Sci.* **38** 1–40
32. Raman A, Sivaramakrishnan R and Brezinsky K 2009 Role of diacetylene in soot formation *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles* ed Sarofim A F, Wang H, Bockhorn H and D'Anna A (Karlsruhe: KIT Scientific Publishing)
33. Kiefer J H, Sidhu S S, Kern R D, Xie K, Chen H and Harding L B 1992 *Comb. Sci. Technol.* **82** 101–30
34. Tsang W and Hampson R 1986 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15** 1087–279
35. Гуренцов Е В, Дракон А В, Еремин А В и Михеева Е Ю 2022 *ТВТ* **60** 897–905
36. Krestinin A V 1998 *Proc. Combust. Inst.* **27** 1557–63
37. Richter H and Howard J 2000 *Prog. Energy Combust.* **26** 565–608
38. Indarto A 2009 *Env. Eng. Sci.* **26** 1685–91
39. Agafonov G L, Bilera I V, Vlasov P A, Kolbanovski i Y A, Smirnov V N and Tereza A M 2015 *Kinet. Catal.* **56** 12–30

Термодинамический критерий нейтральной устойчивости ударных волн в релятивистской и классической гидродинамике

А. В. Конохов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: konyukhov_av@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2023 г.

Аннотация. Показано, что критерий Конторовича нейтральной устойчивости релятивистских ударных волн (релятивистский аналог критерия Дьякова—Конторовича в классической гидродинамике), после исключения производной вдоль ударной адиабаты Тауба—Гюгонно с использованием соотношений на релятивистском ударно-волновом разрыве, сводится к ограничению на изоэнтальпийную производную внутренней энергии по удельному объему в системе покоя: $p > (\partial\varepsilon/\partial v)_w > p_0$. Индекс 0 относится к начальному состоянию, а величины без индекса — к состоянию за фронтом ударной волны. Термодинамическая формулировка позволяет выполнять проверку критерия без анализа ударной адиабаты. Приведены примеры такой проверки для ударных волн в идеальном релятивистском газе и кварк-глюонной плазме, даны эквивалентные термодинамические формулировки для анализа устойчивости ударных волн на основе различных данных. <https://doi.org/10.33849/2024106>

1. ВВЕДЕНИЕ

Линейная теория устойчивости ударных волн в средах с произвольными термодинамическими свойствами выделяет диапазон параметров ударной волны, в котором, в рамках анализа линеаризованной задачи для уравнений, описывающих эволюцию возмущений, последние не растут и не затухают. Поток энергии акустической составляющей вторичных волн в этом случае направлен от ударной волны в сторону ударно-сжатого вещества, т.е. ударная волна является источником вынужденного, если имеет место нелинейная устойчивость, или спонтанного (в противном случае) излучения звука. Для обозначения этого диапазона в литературе используются термины: неустойчивость Дьякова—Конторовича, спонтанное излучение звука ударной волной, нейтральная устойчивость ударной волны (в рамках линейной теории). С выполнением условий нейтральной устойчивости связывают сложное поведение ударных волн, состоящее в аномально медленном затухании возмущений и связанной с этим неоднородностью параметров (энтропии, завихренности, давления) за ее фронтом. Генерация такой ударной волной энтропийных и вихревых возмущений обусловлена наличием участков с различной интенсивностью и кривизной. С изломами поверхности ударной волны (узловыми линиями трехволновой конфигурации) связаны вихревые поверхности, разделяющие области с различной энтропией. Взаимодействие встречных вторичных волн приводит к формированию вихревых пар.

Впервые анализ устойчивости относительно малых двумерных возмущений нерелятивистской ударной волны в среде с произвольными термодинамическими свойствами, был выполнен С. П. Дьяковым [1] с использованием метода нормальных мод и позднее уточнен В. М. Конторовичем [2]. В рамках проведенного исследования были получены критерии неустойчивости ударной волны, связывающие безразмерную производную вдоль ударной адиабаты $L = j^2(\partial V/\partial p)_H$, где производная берется вдоль ударной адиабаты, j — плотность потока массы через поверхность ударной волны, число

Маха течения за фронтом ударной волны (M) и степень сжатия вещества в ударной волне (V_0/V):

$$L < -1 \quad \text{или} \quad L > 1 + 2M \quad (\text{неустойчивость}), \quad (1)$$
$$L > \frac{1 - M^2(1 + V_0/V)}{1 - M^2(1 - V_0/V)} \quad (\text{нейтральная устойчивость}). \quad (2)$$

Впоследствии эти условия были вновь получены на основе более общего математического подхода [3]. В работе Конторовича [4] анализ был обобщен на случай релятивистской гидродинамики и получена релятивистская формулировка критериев устойчивости, которые в нерелятивистском пределе переходят в (1) и (2). В [5] введен релятивистский аналог параметра L и предложена формулировка критериев устойчивости ударной волны, полученных в [4], посредством этого параметра.

До настоящего времени выполнение (2) фиксировалось для ударных волн в металлах [6–8], в условиях неравновесной ионизации в газах [9, 10], в реальном газе [11–13]. Установлено выполнение этого условия в горячей плазме углерода, кремния, алюминия, ниобия [14], в неадиабатических условиях при протекании реакций [15, 16]. В большинстве случаев (см., например, [6–10, 12]) реализация условия обнаруживалась в результате непосредственной проверки выполнения (2) на ударной адиабате. Такой подход не дает общей картины влияния термодинамических свойств среды на реализуемость условий нейтральной устойчивости ударной волны и затрудняет анализ того, какие термодинамические факторы способствуют выполнению этого условия, а какие, напротив, способствуют устойчивости ударной волны.

Впервые, на тот факт, что условие нейтральной устойчивости ударной волны, после исключения из него параметра L с использованием соотношений на ударно-волновом разрыве, существенно упрощается, было показано в [17] для случая нерелятивистской ударной волны. Позднее, устойчивость релятивистских ударных волн

в линейном приближении была повторно исследована в [18, 19] на основе метода, аналогичного [3]. Исследование условий корректности смешанной задачи для уравнений, описывающих эволюцию возмущений привело авторов к формулировке критерия нейтральной устойчивости ударной волны в виде ограничения на производные уравнения состояния [19]. Руссо на основе полученного результата теоретически показал выполнение этого критерия в газе Ван-дер-Ваальса [11].

Термодинамический критерий является удобным инструментом для анализа реализуемости нейтрально устойчивых ударных волн в рамках релятивистской и классической гидродинамики. В разделе 2 термодинамическая формулировка критерия нейтральной устойчивости релятивистской ударной волны в виде ограничения на изохорную производную внутренней энергии по удельному объему выводится непосредственно из условия, полученного Конторовичем в [4]. В разделе 3 приведены примеры применения термодинамического критерия для оценки реализуемости нейтральной устойчивости ударных волн в средах с различными уравнениями состояния. Даны эквивалентные формулировки критерия для анализа его выполнения на основе различных данных. Затем, показано, что в термодинамической формулировке критерия нейтральной устойчивости ударных волн одинаково записывается в релятивистском и в нерелятивистском случае и показана связь с формулировкой, полученной в [11].

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ НЕЙТРАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УДАРНЫХ ВОЛН

Критерий нейтральной устойчивости релятивистской ударной волны в рамках специальной теории относительности впервые получен Конторовичем на основе исследования устойчивости методом нормальных мод. Результат представлен в системе отсчета, связанной с ударно-волновым разрывом, с использованием системы единиц, в которой в качестве масштаба скорости используется скорость света. Критерий сформулирован в виде следующей цепочки неравенств [4]:

$$-\frac{1}{u_y^2} \left(1 + 2\gamma \frac{u_y}{c}\right) < \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_H < -\frac{1}{u_y^2} \frac{1 - M^2 - (1 + 2u_y^2) M^2 / (u_y^2 \alpha)}{1 - M^2 + M^2 / (u_y^2 \alpha)}. \quad (3)$$

Здесь $u_y = \gamma v$ — компонента 4-вектора скорости за фронтом ударной волны, нормальная к поверхности ударной волны; v — соответствующая компонента гидродинамической скорости; $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2}$; $M = v/c$ — число Маха течения за фронтом ударной волны; c — скорость звука в релятивистской гидродинамике (см., например, [20]): $c^2 = (\partial p / \partial e)_S$, где S — удельная энтропия; e — плотность внутренней энергии; p — давление; $h = e + p$ — плотность энтальпии; $\alpha = [h]/[p] - 2$, где квадратные скобки обозначают скачок соответствующей величины на ударно-волновом разрыве; производная $(\partial h / \partial p)_H$ берется вдоль ударной адиабаты Тауба—

Гюгонно [21]:

$$h_0^2 V_0^2 - h^2 V^2 + (p - p_0)(h_0 V_0^2 + h V^2) = 0, \quad (4)$$

здесь и далее индекс 0 относится к состоянию перед ударной волной, V — удельный объем в связанной системе отсчета. В зависимости от рассматриваемой системы удельные величины приходятся на частицу, единицу барионного числа или единицу массы.

Левое неравенство в (3) для определения границы нейтральной устойчивости ударной волны не существенно, поскольку участок неустойчивости

$$-\frac{1}{u_y^2} \left(1 + 2\gamma \frac{u_y}{c}\right) > \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_H, \quad (5)$$

соответствующий экспоненциальному росту возмущений, на ударной адиабате всегда перекрывается областью структурной неустойчивости или метастабильного поведения ударной волны. Интерес представляет правое неравенство, т.к. оно определяет границу области устойчивых ударных волн и области нейтральной устойчивости. Рассмотрим условия, которым должно удовлетворять уравнение состояния вещества, чтобы в нем были возможны ударные волны, отвечающие (3). Для этого преобразуем правое неравенство (3), исключив производную вдоль ударной адиабаты и скорость, с использованием соотношений на релятивистском ударно-волновом разрыве. Запишем это неравенство в эквивалентном виде

$$\frac{1 + u_y^2 q}{2(1 + u_y^2)} < \frac{1}{1 + (M^{-2} - 1)u_y^2 \alpha}, \quad (6)$$

где по определению

$$q = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_H,$$

и преобразуем отдельно левую и правую части (6). Согласно (4) приращения плотности энергии, давления и удельного объема вдоль ударной адиабаты Тауба—Гюгонно связаны соотношением

$$\frac{X_0}{X} dp + \frac{[p] - h}{X} dX = de, \quad (7)$$

где $X \equiv hV^2$. Используя соотношение на ударно-волновом разрыве (следствие релятивистского аналога соотношений Ренкина—Гюгонно, см. [21])

$$\frac{X_0}{X} = u_y^{-2} \frac{[p]}{h} + 1, \quad (8)$$

тождество $v^2 = u_y^2 / (1 + u_y^2)$, и вводя обозначения

$$g = \frac{[p]}{h} - 1, \quad \bar{V}_p = \frac{h}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_e, \quad \bar{V}_e = \frac{h}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial e}\right)_p, \quad (9)$$

получим выражение для левой части (6)

$$\frac{1 + u_y^2 q}{2(1 + u_y^2)} = \frac{1 + g(\bar{V}_p v^2 - \bar{V}_e)}{1 + g(\bar{V}_p c^2 - \bar{V}_e)}. \quad (10)$$

Из соотношений на релятивистском ударно-волновом разрыве следует выражение для параметра α :

$$\alpha = \frac{1 - [p]/h}{u_y^2 + [p]/h}. \quad (11)$$

С учетом (11) правая часть (6) приводится к виду

$$\frac{1}{1 + (M^{-2} - 1)u_y^2\alpha} = \frac{1 + g(1 - v^2)}{1 + g(1 - c^2)}. \quad (12)$$

После подстановки преобразованного выражения (10) и (12) в (6) имеем

$$\frac{1 + g(\bar{V}_p v^2 - \bar{V}_e)}{1 + g(\bar{V}_p c^2 - \bar{V}_e)} < \frac{1 + g(1 - v^2)}{1 + g(1 - c^2)}. \quad (13)$$

Из соотношения для квадрата скорости звука $c^2 = -(1 + \bar{V}_e)/\bar{V}_p > 0$, ограничения на параметр g , которое следует из соотношений на ударно-волновом разрыве: $-1 < g < -1/2$, принципа причинности $c < 1$, и условия эволюционности ударно-волнового разрыва $v < c$, следует, что знаменатель правой части (13) положителен, а знак знаменателя левой части неравенства противоположен знаку \bar{V}_p . После приведения к общему знаменателю, деления на g , \bar{V}_p и $v^2 - c^2$, приходим к неравенству, эквивалентному (13),

$$[p] \left(1 - \bar{V}_e/\bar{V}_p\right) > hc^2. \quad (14)$$

С учетом тождества

$$1 - \bar{V}_e/\bar{V}_p = w_\varepsilon|_V,$$

где

$$w_\varepsilon|_V = \left(\frac{\partial w}{\partial \varepsilon}\right)_V,$$

$\varepsilon = Ve$ — внутренняя энергия, $w = \varepsilon + pV$ — энтальпия, (14) принимает вид

$$hc^2 - w_\varepsilon|_V [p] < 0. \quad (15)$$

Условие (15) равносильно критерию нейтральной устойчивости ударной волны в формулировке Конторовича. Термодинамическое тождество

$$w_\varepsilon|_V (\varepsilon_V|_w + p) = hc^2,$$

доказательство которого дано в приложении, можно записать в виде

$$w_\varepsilon|_V (G + [p]) = hc^2, \quad (16)$$

где $G = \varepsilon_V|_w + p_0$. Выразив производную $w_\varepsilon|_V$ из (16), после подстановки в (15) получим эквивалентную запись условия нейтральной устойчивости ударной волны

$$\frac{G}{G + [p]} hc^2 < 0, \quad (17)$$

из которой следует, что условие нейтральной устойчивости выполняется тогда и только тогда, когда параметр G заключен в диапазоне $-[p] < G < 0$, что равносильно ограничению на производную внутренней энергии:

$$p > -\varepsilon_V|_w > p_0. \quad (18)$$

Левое неравенство в (18) равносильно условию $w_\varepsilon|_V > 0$, другая запись которого имеет вид $\Gamma > -1$, где Γ — параметр Грюнайзена:

$$\Gamma = V p_T|_V / \varepsilon_T|_V.$$

Невыполнение этого условия представляется экзотичным, хотя не противоречит законам термодинамики. В этих условиях силу критерия приобретает правое неравенство

$$-\varepsilon_V|_w > p_0, \quad (19)$$

которое чаще всего не выполняется, и выполнение которого в ограниченной области фазовой диаграммы означает реализуемость нейтральной устойчивости ударных волн. Условие нейтральной устойчивости выполняется при отрицательной производной в левой части (19) в первую очередь для ударных волн высокой интенсивности. Приведем ряд примеров.

3. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ

Релятивистское уравнение состояния газа невзаимодействующих частиц [22],

$$w = \frac{K_3(1/(w - \varepsilon))}{K_2(1/(w - \varepsilon))}, \quad (20)$$

где K_2 и K_3 — модифицированные функции Бесселя второго рода, второго и третьего порядка, не допускает выполнение (19) в силу того, что левая часть неравенства равна нулю. Аналогично уравнения состояния ультрарелятивистского газа, излучения, нерелятивистского идеального газа, а также любое калорическое уравнение состояния, связывающее энтальпию и внутреннюю энергию функциональной зависимостью вида $f(w, \varepsilon) = 0$, или в параметрической записи $pV = f(T)$, $\varepsilon = \varepsilon(T)$, допускают существование только устойчивых в рамках линейной теории [1–4] ударных волн. Одним из приложений релятивистской гидродинамики является моделирование ударного сжатия ядерной материи при столкновении релятивистских ядер в коллайдерах, приводящего к образованию кварк-глюонной плазмы и последующему ее расширению и адронизации. На этапе столкновения параметры кварк-глюонной плазмы оцениваются из соотношений на ударно-волновом разрыве и вопрос устойчивости ударной волны поднимался в литературе (см., например, [23–25]). Калорическое уравнение состояния кварк-глюонной плазмы в рамках модели мешков (M.I.T. bag model [26]), при выводе которого пренебрегается массой кварков, имеет вид

$$w = \frac{4}{3}(\varepsilon - BV), \quad (21)$$

где $B > 0$ — константа модели мешков. Следовательно, выполнение (3) для ударных волн с конечным состоянием в области фазовой диаграммы ядерного вещества, соответствующей кварк-глюонной плазме, невозможно, если влияние корректирующих поправок к (21) не превысит стабилизирующее влияние константы B .

Пусть уравнение состояния вещества задано в параметрической форме

$$p = p(V, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(V, T). \quad (22)$$

Перейдем в (19) от переменных (V, w) к переменным (V, T) . В результате, получим

$$(pV)_V|_T - \xi(VpV|_T + TpT|_V) > p_0, \quad (23)$$

где $\xi = 1/(1 + \varepsilon_T|_V/(VpT|_V))$. Необходимое условие реализуемости нейтральной устойчивости, соответствующее пределу ударных волн бесконечной интенсивности ($p_0 \rightarrow 0$) в (23), может быть записано в виде

$$(pV)_V|_T c_V > VpT|_V \varepsilon_V|_T, \quad (24)$$

где $\varepsilon_V|_T = TpT|_V - p$, $c_V = \varepsilon_T|_V$. Следовательно, для сред с положительным параметром Грюнайзена, что является наиболее распространенным случаем, при условии $(pV)_V|_T > 0$, независимость внутренней энергии от объема $\varepsilon = \varepsilon(T)$, либо отрицательность производной $\varepsilon_V|_T < 0$ означает безусловную (независимо от c_V) реализуемость нейтрально устойчивых ударных волн. В этом случае существует пороговая интенсивность ударной волны, выше которой критерий Дьякова—Конторовича выполняется. В оставшихся случаях реализуемость нейтральной устойчивости определяется величиной изохорной теплоемкости. И напротив, если $(pV)_V|_T < 0$, неотрицательность $\varepsilon_V|_T$, влечет устойчивость ударных волн в соответствии с этим критерием. Для ударных волн с конечным состоянием в двухфазной области фазового перехода первого рода $(pV)_V|_T > 0$ и факт нейтральной устойчивости определяется величиной $\varepsilon_V|_T$, которая связана с наклоном кривой фазового равновесия dp^s/dT в переменных (T, p) : $\varepsilon_V|_T = T(dp^s/dT) - p^s$. На этих примерах мы видим, как свойство вынужденного или спонтанного излучения звука ударной волной одновременно с фактом ее нейтральной устойчивости в рамках линейной теории определяется по уравнению состояния без построения ударных адиабат и проверки критерия в его первоначальном виде.

В таблице 1 даны некоторые формулировки критерия нейтральной устойчивости ударной волны для различных данных о термодинамических свойствах среды.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Полученная в рамках более общей теории, форма записи (19) условия нейтральной устойчивости ударной волны одинаково справедлива для релятивистских и нерелятивистских ударных волн. В качестве иллюстрации этого утверждения выведем ее непосредственно из (2). Приращения переменных вдоль ударной адиабаты

$$\varepsilon - \varepsilon_0 + \frac{1}{2}(p + p_0)(V - V_0) = 0 \quad (25)$$

Таблица 1. Формулировки критерия нейтральной устойчивости ударной волны для различных данных о термодинамических свойствах среды.

Критерий	Данные
$p > -\varepsilon_V _w > p_0$	$\varepsilon = \varepsilon(V, w)$
$w_p _v(p - p_0) > Vwv _p$	$\varepsilon = \varepsilon(p, V)$, $w = w(p, V)$
$(1 + \Gamma)(p - p_0) > c^2/V$	Γ — параметр Грюнайзена c — скорость звука
$(1 - \xi)(pV)_V _T - \xi\varepsilon_V _T > p_0$ $\xi^{-1} = 1 + \varepsilon_T _v/(VpT _V)$	$p = p(V, T)$, $\varepsilon = \varepsilon(V, T)$
$c_V/R > \theta(\theta/(1 - p_0/p) - 1)Z$, $\theta = d(\ln p_s)/d(\ln T)$, $Z = pV/(RT)$	Двухфазная область фазового перехода: $p = p_s(T)$ — давление на линии насыщения, c_V — теплоемкость при постоянном объеме

связаны соотношением

$$\varepsilon_V|_p dV + \varepsilon_p|_V dp + \frac{V - V_0}{2} dp + \frac{p + p_0}{2} dV = 0, \quad (26)$$

которое с учетом выражения для скорости звука и соотношений на ударно-волновом разрыве приводит к следующему выражению для параметра Дьякова:

$$L = -1 + \frac{1 - M^2}{1 - \frac{1}{2}(p - p_0)/(p + \varepsilon_V|_p)}. \quad (27)$$

Так как, с другой стороны, (2) равносильно

$$L > -1 + \frac{1 - M^2}{\frac{1}{2}(1 - M^2(V - V_0)/V)}, \quad (28)$$

условие нейтральной устойчивости ударной волны можно записать в виде

$$\frac{1 - M^2}{1 - \frac{1}{2}(p - p_0)/(p + \varepsilon_V|_p)} > \frac{1 - M^2}{\frac{1}{2}(1 - M^2(V - V_0)/V)}. \quad (29)$$

$M < 1$, $V_0 > V$, следовательно, обе дроби положительны, и условие принимает вид:

$$M^2 \frac{V_0 - V}{V} > 1 - \frac{p - p_0}{p + \varepsilon_V|_p}. \quad (30)$$

С учетом (30) и равенств

$$\frac{c^2}{V^2} = \frac{p + \varepsilon_V|_p}{\varepsilon_p|_V}, \quad M^2 = \frac{p - p_0}{V_0 - V} \frac{V^2}{c^2}, \quad (31)$$

первое из которых следует из определения скорости звука, второе — из соотношений Ренкина—Гюгонио и определения числа Маха, имеем

$$(1 + V/\varepsilon_p|_V)[p] > c^2/V, \quad (32)$$

или

$$w_{\varepsilon|V}[p] > c^2/V,$$

что является нерелятивистским аналогом (15). Используя полученное неравенство и нерелятивистский предел тождества (16)

$$w_{\varepsilon|V}(G + [p]) = c^2/V,$$

имеем окончательно

$$p > -\varepsilon_V|_w > p_0.$$

Ожидаемо, приходим к тому же результату, который получен в рамках релятивистской гидродинамики. Метод нормальных мод и метод исследования корректности смешанной задачи для возмущений приводят к одинаковому результату, соответственно, ограничения на производные уравнения состояния за фронтом нейтрально устойчивой ударной волны согласно [11],

$$\frac{\rho}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\varepsilon} < 1, \quad 1 + \frac{1}{\rho \varepsilon_p|V} > 0, \quad (33)$$

эквивалентны (18). Действительно, следующие соотношения,

$$\begin{aligned} -\varepsilon_V|_w &= \frac{w_V|_{\varepsilon}}{w_{\varepsilon|V}} = \frac{p + V p_V|_{\varepsilon}}{1 + V/\varepsilon_p|V} > p_0, \\ p + \varepsilon_V|_w &= \frac{hc^2}{w_{\varepsilon|V}} = \frac{hc^2}{1 + V/\varepsilon_p|V} > 0, \end{aligned}$$

показывают связь между (33) и (18). При этом (18) имеет простую термодинамическую трактовку: нейтрально устойчивые ударные волны возможны только в условиях, когда внутренняя энергия увеличивается при сжатии в изоэнтальпийном процессе, при этом границами нейтральной устойчивости в пространстве термодинамических переменных являются линии уровня производной внутренней энергии по объему $\varepsilon_V|_w$. Термодинамическая формулировка критерия нейтральной устойчивости ударных волн позволяет делать выводы о реализуемости таких ударных волн в различных средах, не прибегая к анализу ударных адиабат.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить применимость полученных термодинамических формулировок критерия нейтральной устойчивости ударных волн, имея в виду, что часть выводов теории устойчивости ударных волн не имеет практического значения. Линейная теория, в рамках которой получены критерии Дьякова—Конторовича, рассматривает ударную волну как поверхность сильного разрыва и состояние среды за этой поверхностью со стороны сжатого вещества считается термодинамически равновесным, что учитывается при линеаризации уравнений.

Влияние структуры ударной волны ставит под сомнение каждое из этих предположений и, поэтому, корректирует выводы линейной теории. В частности, как известно [27–31], в диапазоне параметров (1), в кото-

ром линейная теория предсказывает развитие двумерной неустойчивости, ударные волны с вязкой структурой не реализуются. Сжатие происходит в комбинированной волне, состоящей из устойчивых элементов.

В этом отношении выводы линейной теории относительно диапазона нейтральной устойчивости (2) менее подвержены влиянию структурного фактора. В этом диапазоне существуют ударные волны с устойчивой структурой. Более того, из термодинамической формулировки критерия следует, что замыкающая ударная волна в комбинированной волне сжатия, которая реализуется вместо нейтрально устойчивой ударной волны, также может быть нейтрально устойчивой в зависимости от ее интенсивности.

Переходя ко второму предположению теории, следует отметить, что действительно, термодинамическая формулировка критерия, которая может быть представлена непосредственно в виде условия на изохорную теплоемкость, требует больших ее значений за фронтом ударной волны, существенно превышающих теплоемкость поступательных степеней свободы молекул. Это означает, что к узкой зоне с преимущественно вязкой структурой, которую можно рассматривать как ударно-волновой разрыв, примыкает протяженная зона релаксации среды к термодинамическому равновесию. Ожидается, что взаимодействие ударно-волнового разрыва с зоной релаксации приведет к тем свойствам длинноволновых двумерных возмущений, которые предсказывает линейная теория, а именно: (i) изменение закона затухания возмущений ударной волны по сравнению с тем случаем, когда ударная волна устойчива в линейном приближении; (ii) вынужденное или спонтанное излучение звука ударной волной.

Здесь мы сошлемся на результат работ [32, 33], в которых для ударной волны, удовлетворяющей условию (2), выполнен анализ устойчивости с учетом релаксационной структуры и показано, что взаимодействие ударной волны и примыкающей к ней зоны релаксации согласуется с выводом классической теории об излучении звука ударной волной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075-00270-24-00).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Преобразуя правую часть тождества

$$w_{\varepsilon|V} \varepsilon_V|_w = -w_V|_{\varepsilon}, \quad (34)$$

получаем

$$\begin{aligned} -w_V|_{\varepsilon} &= -p - V p_V|_{\varepsilon} = \\ &= -p - V p_V|_S - V p_S|_V S_V|_{\varepsilon} = \\ &= -p - V p_V|_S - V \frac{p_T|_V}{S_T|_V} S_V|_{\varepsilon} = \end{aligned}$$

$$= -p - Vp_V|_S - V \frac{p_T|_V}{\varepsilon_T|_V} p = hc^2 - pw_\varepsilon|_V.$$

После подстановки в (34) и перегруппировки

$$w_\varepsilon|_V(\varepsilon_V|_w + p) = hc^2, \quad (35)$$

где $w_\varepsilon|_V = 1 + \Gamma = 1 - \bar{V}_e/\bar{V}_p$, $\Gamma = Vp_\varepsilon|_V$ — параметр Грюнайзена. В нерелятивистском пределе, $h \rightarrow \rho$, (35) принимает вид

$$w_\varepsilon|_V(\varepsilon_V|_w + p) = \rho c^2. \quad (36)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'yakov S P 1954 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **27** 288–295
2. Kontorovich V M 1957 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **33** 1525–1526
3. Erpenbeck J J 1962 *Phys. Fluids* **5** 1181–1187
4. Kontorovich V M 1958 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **34** 186–194
5. Tytarenko P V and Zhdanov V I 1998 *Phys. Lett. A* **240** 295–300
6. Lomonosov I V, Fortov V E, Khishchenko K V and Levashov P R 2000 *AIP Conf. Proc.* **505** 85–88
7. Lomonosov I V, Fortov V E, Khishchenko K V and Levashov P R 2004 *AIP Conf. Proc.* **706** 91–94
8. Lomonosov I V and Tahir N A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 101905
9. Mond M and Rutkevich I M 1994 *J. Fluid Mech.* **275** 121–146
10. Mond M and Rutkevich I M 2002 *J. Fluid Mech.* **14** 1468–1475
11. Russo G 1990 *Meccanica* **25** 83–91
12. Bates J and Montgomery D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1180–1183
13. Konyukhov A V, Likhachev A P, Fortov V E, Khishchenko K V, Anisimov S I, Oparin A and Lomonosov I V 2009 *JETP Lett.* **90** 18–24
14. Wetta N, Pain J C and Heuzé O 2018 *Phys. Rev. E* **98** 033205
15. Huete C and Vera M 2019 *J. Fluid Mech.* **879** 54–84
16. Huete C, Cobos-Campos F, Abdikamalov E and Bouquet S 2020 *Phys. Rev. Fluids* **5** 113403
17. Fowles G R 1981 *Phys. Fluids* **24** 220–227
18. Anile A M and Russo G 1987 *Phys. Fluids* **30** 1045–1051
19. Russo G and Anile A M 1987 *Phys. Fluids* **30** 2406–2413
20. Landau L D and Lifshitz E M 1987 *Fluid Mechanics (Course of Theoretical Physics vol 6)* (Oxford: Pergamon Press)
21. Taub A H 1948 *Phys. Rev.* **74** 328–334
22. Synge J L 1957 *The Relativistic Gas Series in Physics* (Amsterdam: North-Holland)
23. Bugaev K A and Gorenstein M I 1987 *J. Phys. G: Nucl. Phys.* **13** 1231
24. Bugaev K A, Gorenstein M I, Kämpfer B and Zhdanov V I 1989 *Phys. Rev. D* **40** 2903
25. Konyukhov A V, Likhachev A P and Fortov V E 2015 *High. Temp.* **53** 622–626
26. Cleymans J, Gavai R V and Suhonen E 1986 *Phys. Rep.* **130** 217–292
27. Gardner C S 1963 *Phys. Fluids* **6** 1366
28. Kuznetsov N M 1985 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **88** 470–486
29. Kuznetsov N M 1989 *Sov. Phys. Usp.* **32** 993
30. Fowles G R and Houwing A F P 1984 *Phys. Fluids* **27** 1982–1990
31. Konyukhov A V, Likhachev A P, Fortov V E, Anisimov S I and Oparin A M 2009 *JETP Lett.* **90** 25–31
32. Kulikovskii A G, Il'ichev A T, Chugainova A P and Shargatov V A 2020 *J. Exp. Theor. Phys.* **131** 481–495
33. Kulikovskii A G, Il'ichev A T, Chugainova A P and Shargatov V A 2019 *Dokl. Phys.* **64** 293–296

Локально равновесная термодинамическая модель растворения хромистой шпинели в контакте с расплавом свинца-висмута

П. А. Дусман¹ и Д. А. Колотинский^{2,1}

¹ Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

² Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: dusman.pa@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 7 июня 2024 г.

Аннотация. В работе сформулирована физико-химическая модель для описания растворения хромистой шпинели в контакте со свинцово-висмутовым теплоносителем в различных условиях, характерных для первого охладительного контура реакторов на быстрых нейтронах. Модель основана на идее локального термодинамического равновесия вблизи поверхности хромистой шпинели. С ее помощью исследована скорость растворения хромистой шпинели для трех наборов концентраций примесей в теплоносителе. При стандартных условиях работы первого охладительного контура и процессе водородной регенерации скорость растворения оказалась незначительной. В случае отсутствия примесей в теплоносителе скорость растворения достигла 50 микрометров в год, что значительно превышает критические значения. Это подтверждает необходимость поддержания заданного уровня концентрации кислорода в теплоносителе, даже в случае предварительной пассивации стали. Исследовано влияние коэффициентов диффузии на скорость растворения, показано, что изменения в коэффициентах влияют на скорость, но не изменяют принципиального характера результатов. <https://doi.org/10.33849/2024107>

1. ВВЕДЕНИЕ

Ядерные реакторы IV поколения в настоящее время рассматриваются как один из наиболее перспективных инновационных проектов в атомной энергетике. Среди них отдельной группой стоят реакторы на быстрых нейтронах, в которых для переноса тепла от активной зоны используются тяжелые жидкие металлические теплоносители (ТЖМТ) — жидкий свинец или эвтектический расплав свинца-висмута [1–5]. ТЖМТ прозрачны для нейтронного излучения, обеспечивают широкий температурный диапазон для работы реактора, а также неактивны при взаимодействии с водой.

Одной из сложностей использования технологии ТЖМТ на основе свинца или свинца-висмута является его агрессивное взаимодействие с конструкционными материалами циркуляционного контура. Поскольку растворимость стальных компонентов в жидком свинце и свинцово-висмутовой эвтектике велика [6], активное растворение железа и других компонентов со стальной поверхности и последующее проникновение атомов свинца в стальную подложку может привести к жидкометаллическому охрупчиванию [7] стали или, в случае изначально тонкой стальной оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), к прямому контакту теплоносителя с ядерным топливом. Экспериментальные и теоретические исследования интенсивности и микроскопических механизмов растворения как чистого твердофазного железа, так и различных марок стали широко представлены в мировой и отечественной литературе [8–13].

Среди методов снижения этого негативного эффекта наибольшей эффективностью обладает поддержание концентрации кислорода в теплоносителе в заданном диапазоне [14, 15]. Этот метод основан на том, что оксиды железа и хрома являются термодинамически более выгодными, чем оксиды свинца и висмута [16]. Таким образом, взаимодействие кислорода с поверхностью стали приводит к образованию защитных оксид-

ных пленок, которые замедляют выход железа в теплоноситель и препятствуют проникновению свинца вглубь стали [17, 18].

Общепринято, что образующаяся оксидная пленка является двухслойной [19, 20]. При этом внутренний слой оксидной пленки растет вглубь стали и представляет собой хромистую шпинель FeCr_2O_4 [21], часто нестехиометричную. Именно этот слой препятствует интенсивному массопереносу между сталью и теплоносителем из-за своей компактной структуры и поэтому часто именуется защитным. Внешний же слой оксидной пленки растет наружу в теплоноситель и представляет собой пористую железную шпинель или, как ее еще называют, магнетит Fe_3O_4 . Внешний слой оксидной пленки легко проницаем для элементов стали и теплоносителя [22].

Устойчивость внутреннего слоя оксидной пленки, временной закон роста внешнего и внутреннего слоев оксидной пленки, скорость ухода стали через оксидную пленку — все эти характеристики образующейся на поверхности стали оксидной пленки чрезвычайно важны для вопроса о базовых условиях функционирования охладительной системы реакторов на быстрых нейтронах с ТЖМТ. За последние десятилетия было опубликовано огромное число работ, в которых экспериментально исследовался вопрос влияния на эти характеристики основных параметров циркуляционного контура, таких как температура, концентрация кислорода в объеме теплоносителя, скорость потока теплоносителя [8, 17–20, 23–25].

Наряду с экспериментальными исследованиями активно развиваются теоретические модели коррозионного взаимодействия стали и теплоносителя, включающие модели роста двухслойной оксидной пленки [26–34]. Одним из вопросов, возникающих при разработке таких моделей, является описание влияния локальных параметров циркуляционного контура (температуры, скорости потока теплоносителя, концентраций растворенных кислорода и компонентов стали в теплоносителе)

на скорость растворения внутреннего слоя оксидной пленки и его устойчивость. Часто растворение внутреннего слоя оксидной пленки описывается с помощью эмпирического слагаемого, параметры которого требуют предварительной оптимизации по экспериментальным данным. Однако такой подход страдает от отсутствия надежного физического базиса, который бы позволил экстраполировать результаты предсказания модели вне диапазона экспериментальных данных, на которых проводилась предварительная оптимизация.

В нашей работе мы предлагаем модель растворения внутреннего слоя оксидной пленки на основе локально-равновесного термодинамического подхода. Эта модель позволяет оценивать скорость растворения внутреннего слоя оксидной пленки в зависимости от температуры, скорости потока теплоносителя, концентраций растворенных кислорода и компонентов стали в теплоносителе без использования свободных параметров, требующих предварительной оптимизации. В разделе 2 приводится формулировка уравнений модели и сделанных предположений. В разделе 3 с помощью разработанной модели оцениваются интенсивности растворения внутреннего слоя оксидной пленки, которые соответствуют различным режимам работы циркуляционного контура охлаждающей системы: базового режима эксплуатации, водородной регенерации, критического случая полного отсутствия кислорода в теплоносителе. В разделе 4 проводится исследование чувствительности результатов модели при варьировании ее параметров.

2. ИСПОЛЬЗУЕМАЯ МОДЕЛЬ

Для формулировки модели растворения внутреннего слоя оксидной пленки рассматривается система из двух контактирующих сред. Первая представляет собой движущийся эвтектический расплав свинца-висмута с примесями растворенных в нем кислорода и компонентов стали. Вторая – твердофазный слой хромистой шпинели, который в рамках формулируемой модели считается стехиометрическим (FeCr_2O_4) и соответствует внутреннему слою оксидной пленки. Среди растворенных в свинцово-висмутовой эвтектике компонентов стали мы будем рассматривать только те примеси, которые входят в состав внутреннего слоя оксидной пленки, а именно растворенные железо, хром и кислород. В рамках модели предполагается, что внутренний слой оксидной пленки непосредственно контактирует со свинцово-висмутовой эвтектикой.

На рисунке 1 схематично представлена рассматриваемая система. Вдали от слоя хромистой шпинели, в ядре потока, течение свинцово-висмутового расплава характеризуется высокой степенью турбулентной завихренности и скоростью в несколько метров в секунду. Растворенные компоненты стали и кислород в этой области интенсивно перемешиваются из-за активного конвективного переноса, характерного для турбулизованного течения. Рядом с поверхностью слоя хромистой шпинели характер течения сменяется с турбулентного на ламинарное, а перенос растворенных компонентов стали и кислорода происходит по механизму молекулярной диффузии. На рисунке 1 область, где превалирует молекулярная диффузия обозначена как диффузионный слой, а ее характерная толщина l_{dif} уменьшается с ростом скорости потока в ядре теплоносителя. В диф-

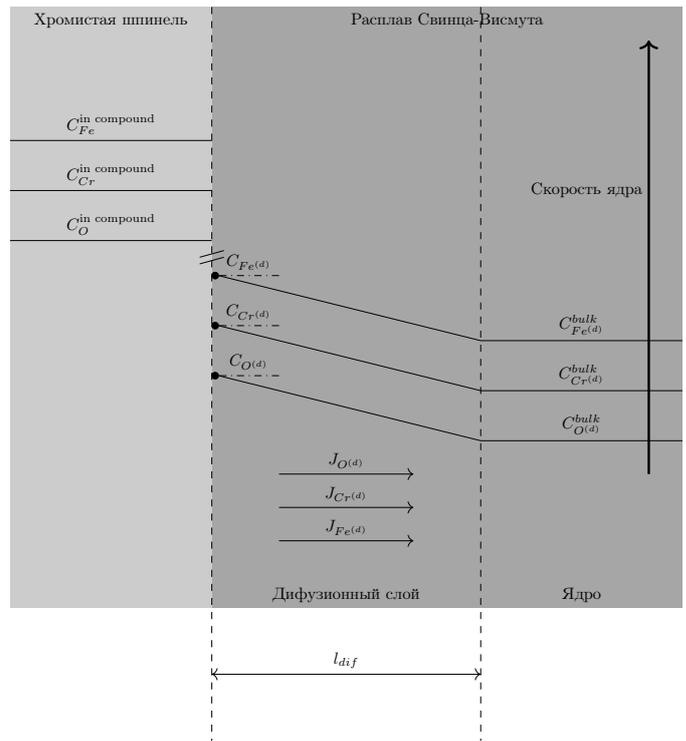


Рисунок 1. Схема рассматриваемой в модели системы. Светло-серым цветом выделена часть системы, соответствующая слою хромистой шпинели. Серым цветом обозначен расплав свинца-висмута, включающий в себя диффузионный слой и ядро потока. $C_{O(d)}$, $C_{Fe(d)}$, $C_{Cr(d)}$ — концентрации примесей вблизи теплоносителя; C_{O}^{bulk} , C_{Fe}^{bulk} , C_{Cr}^{bulk} — концентрации примесей в ядре потока теплоносителя; $C_{O}^{in\ compound}$, $C_{Fe}^{in\ compound}$, $C_{Cr}^{in\ compound}$ — концентрации элементов в составе хромистой шпинели. На рисунке также показан перепад концентраций от $C_{O(d)}$, $C_{Fe(d)}$, $C_{Cr(d)}$ к C_{O}^{bulk} , C_{Fe}^{bulk} , C_{Cr}^{bulk} в диффузионном слое, который соответствует растворению слоя хромистой шпинели. Для визуального упрощения схемы толщина диффузионного слоя каждого элемента изображена одинаковой. $J_{O(d)}$, $J_{Fe(d)}$, $J_{Cr(d)}$ — обозначают потоки растворенных кислорода, железа и хрома соответственно, а l_{dif} — толщину диффузионного слоя.

фузионном слое происходит перепад концентраций железа, хрома и кислорода. В ядре потока из-за интенсивного турбулентного перемешивания концентрации растворенных элементов считаются всюду равными.

Для описания растворения внутреннего слоя оксидной пленки считается, что внутренний слой оксидной пленки непроницаем для теплоносителя и растворенных в нем элементов и скорость потока в ядре теплоносителя такова, что процесс превращения растворенного железа, хрома и кислорода в хромистую шпинель (и обратный) происходит гораздо быстрее, чем диффузионных перенос растворенного железа, хрома и кислорода между расплавом и слоем хромистой шпинели. Из этого предположения следует, что у поверхности слоя хромистой шпинели выполняется условие локального термодинамического равновесия между твердой фазой хромистой шпинели и растворенными в расплаве свинца-висмута железом, хромом и кислородом. Кроме того, сам процесс убыли слоя хромистой шпинели является квазистационарным, то есть для каждой его толщины

устанавливается стационарное распределение концентраций железа, хрома и кислорода в диффузионном слое в расплаве свинца-висмута. Рассмотрим некоторую точку вблизи поверхности слоя хромистой шпинели, находящуюся в расплаве свинца-висмута. Обозначим диффузионные потоки растворенных железа, хрома и кислорода в этой точке как $J_{Fe^{(d)}}$, $J_{Cr^{(d)}}$, $J_{O^{(d)}}$ соответственно, а скорость молекулярного растворения хромистой шпинели как $J_{FeCr_2O_4^{(s)}}$. Из стационарности распределения железа, хрома и кислорода в диффузионном слое в силу закона сохранения массы следуют балансовые соотношения на величины этих потоков:

$$\begin{cases} J_{FeCr_2O_4^{(s)}} + J_{Fe^{(d)}} = 0, \\ 2J_{FeCr_2O_4^{(s)}} + J_{Cr^{(d)}} = 0, \\ 4J_{FeCr_2O_4^{(s)}} + J_{O^{(d)}} = 0. \end{cases} \quad (1)$$

Мы предполагаем, что концентрация растворенных элементов в диффузионном слое имеет линейную зависимость от координаты. Поэтому с использованием первого закона Фика эти потоки могут быть выражены через разность концентраций элементов вблизи слоя хромистой шпинели и в ядре потока:

$$J_{Fe} = -\frac{C_{Fe^{(d)}}^{bulk} - C_{Fe^{(d)}}}{l_{dif}^{Fe}} D_{Fe}, \quad (2)$$

$$J_{Cr} = -\frac{C_{Cr^{(d)}}^{bulk} - C_{Cr^{(d)}}}{l_{dif}^{Cr}} D_{Cr}, \quad (3)$$

$$J_{O} = -\frac{C_{O^{(d)}}^{bulk} - C_{O^{(d)}}}{l_{dif}^O} D_{O}, \quad (4)$$

где $C_{Fe^{(d)}}$, $C_{Cr^{(d)}}$, $C_{O^{(d)}}$ — концентрации элементов около поверхности слоя хромистой шпинели, $C_{Fe^{(d)}}^{bulk}$, $C_{Cr^{(d)}}^{bulk}$, $C_{O^{(d)}}^{bulk}$ — концентрации элементов в ядре потока теплоносителя, D_{Fe} , D_{Cr} , D_{O} — коэффициенты диффузии в расплаве свинца-висмута железа, хрома и кислорода соответственно, l_{dif}^{Fe} , l_{dif}^{Cr} , l_{dif}^O — толщины диффузионных слоев железа, хрома и кислорода в расплаве свинца-висмута соответственно. Толщина диффузионного слоя зависит от геометрии обтекаемых поверхностей, диффундирующего элемента, скорости ядра потока.

Стоит отметить, что концентрации железа, хрома и кислорода в хромистой шпинели не совпадают с концентрациями железа, хрома и кислорода в теплоносителе около слоя хромистой шпинели. В выражении для диффузионных потоков фигурирует именно концентрация примесей в теплоносителе вблизи слоя хромистой шпинели.

Из выражений (2), (3), (4) видно, что для того, чтобы найти значения потоков, а значит и скорость растворения слоя хромистой шпинели, необходимо определить концентрацию каждого химического $C_{Fe^{(d)}}$, $C_{Cr^{(d)}}$, $C_{O^{(d)}}$ элемента вблизи нее.

С помощью балансовых соотношений (1) система из уравнений (2), (3), (4) сводится к двум алгебраическим уравнениям с тремя неизвестными — концентрациями растворенных элементов. Получим третье уравнение, необходимое для замыкания этой системы с помощью сделанного предположения о локальном термодинамическом равновесии. Запишем выражение для молярной энергии Гиббса растворенных в свинцово-висмутовой

эвтектике кислорода, железа и хрома и твердофазной хромистой шпинели через их концентрации

$$G^m = C_{Fe^{(d)}} G_{Fe^{(d)}}^m + C_{Cr^{(d)}} G_{Cr^{(d)}}^m + C_{O^{(d)}} G_{O^{(d)}}^m + C_{FeCr_2O_4^{(s)}} G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m, \quad (5)$$

где $C_{Fe^{(d)}}$, $C_{Cr^{(d)}}$, $C_{O^{(d)}}$, $C_{FeCr_2O_4^{(s)}}$, $G_{Fe^{(d)}}^m$, $G_{Cr^{(d)}}^m$, $G_{O^{(d)}}^m$, $G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m$ — молярные концентрации и энергии Гиббса растворенных железа, хрома, кислорода и хромистой шпинели в твердой фазе соответственно. Фазовое состояние каждого элемента неизменно, поэтому далее они будут упоминаться без обозначения фазы.

Определим связь между концентрациями элементов. Из закона сохранения получаем, что общее количество молекул каждого из элементов не изменяется, из чего следует искомое соотношение:

$$\begin{cases} C_{Fe^{(d)}} + C_{FeCr_2O_4^{(s)}} = Const, \\ C_{Cr^{(d)}} + 2C_{FeCr_2O_4^{(s)}} = Const, \Leftrightarrow \\ C_{O^{(d)}} + 4C_{FeCr_2O_4^{(s)}} = Const, \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dC_{Fe^{(d)}} = -dC_{FeCr_2O_4^{(s)}}, \\ dC_{Cr^{(d)}} = -2dC_{FeCr_2O_4^{(s)}}, \\ dC_{O^{(d)}} = -4dC_{FeCr_2O_4^{(s)}}. \end{cases} \quad (6)$$

Теперь продифференцируем молярную энергию Гиббса (5) по концентрации, воспользовавшись системой (6)

$$\begin{aligned} -\frac{\partial G^m}{\partial C_{FeCr_2O_4^{(s)}}} &= -G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m(T, P) \\ &+ \mu_{Fe^{(d)}}(T, P, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 2\mu_{Cr^{(d)}}(T, P, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 4\mu_{O^{(d)}}(T, P, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}). \end{aligned} \quad (7)$$

Применим предположение о локальном термодинамическом равновесии, приравняв к нулю выражение (7) (в силу экстремальности полной энергии Гиббса в термодинамическом равновесии). Тогда мы получим следующее соотношение между молярной энергией Гиббса хромистой шпинели и химическими потенциалами растворенных в свинцово-висмутовой эвтектике элементов:

$$\begin{aligned} G_{FeCr_2O_4^{(s)}}^m(T) &= \mu_{Fe^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 2\mu_{Cr^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ &+ 4\mu_{O^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}). \end{aligned} \quad (8)$$

В общем виде зависимость химического потенциала железа, хрома и кислорода от их взаимных концентраций очень сложна, поэтому в этой работе мы для упрощения будем предполагать выполнение закона Генри, что позволит использовать упрощенный вариант этих зависимостей:

$$\begin{aligned} \mu_{Fe^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ = \mu_{Fe^{(d)}}^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_{Fe^{(d)}}}{C_{Fe^{(d)}}^s(T)}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \mu_{Cr^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ = \mu_{Cr^{(d)}}^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_{Cr^{(d)}}}{C_{Cr^{(d)}}^s(T)}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \mu_{O^{(d)}}(T, C_{Fe^{(d)}}, C_{Cr^{(d)}}, C_{O^{(d)}}) \\ = \mu_{O^{(d)}}^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_{O^{(d)}}}{C_{O^{(d)}}^s(T)}\right), \end{aligned} \quad (11)$$

где $C_{Fe^{(d)}}^s(T)$, $C_{Cr^{(d)}}^s(T)$, $C_{O^{(d)}}^s(T)$, $\mu_{Fe^{(d)}}^0(T)$, $\mu_{Cr^{(d)}}^0(T)$,

$\mu_{O(d)}^0(T)$ — температурные зависимости концентраций насыщения железом, хромом и кислородом свинцово-висмутовой эвтектики и температурные зависимости химических потенциалов железа, хрома и кислорода при концентрации их насыщения соответственно. Используя то, что из справочных данных известны эти температурные зависимости, а также температурная зависимость молярной энергии Гиббса хромистой шпинели $G_{FeCr_2O_4}^m(T)$, получим третье уравнение. Оставляем в левой части уравнения (8) только логарифмы от концентраций, а затем экспоненцируем. Получаем третье соотношение, которое связывает концентрации железа, кислорода и хрома

$$C_{Fe(d)} C_{Cr(d)}^2 C_{O(d)}^4 = K, \quad (12)$$

где K — термодинамическая константа равновесия, которая зависит только от температуры и вычисляется следующим образом:

$$K = \exp\left[\frac{1}{RT}(G_{FeCr_2O_4}^m(T) - \mu_{Fe(d)}^0(T) - 2\mu_{Cr(d)}^0(T) - 4\mu_{O(d)}^0(T))\right] (C_{Fe(d)}^s(T))^1 (C_{Cr(d)}^s(T))^2 (C_{O(d)}^s(T))^4 \quad (13)$$

Объединяя (1), (12), получаем систему:

$$\begin{cases} C_{Fe(d)} C_{Cr(d)}^2 C_{O(d)}^4 = K, \\ (C_{Cr(d)}^{bulk} - C_{Cr(d)}) \frac{D_{Cr}}{l_{dif}^{Cr}} = 2(C_{Fe(d)}^{bulk} - C_{Fe(d)}) \frac{D_{Fe}}{l_{dif}^{Fe}}, \\ (C_{O(d)}^{bulk} - C_{O(d)}) \frac{D_O}{l_{dif}^O} = 4(C_{Fe(d)}^{bulk} - C_{Fe(d)}) \frac{D_{Fe}}{l_{dif}^{Fe}}. \end{cases} \quad (14)$$

Приведем используемые данные и их источники. Температура в охладительных контурах реактора находится в диапазоне от 400 °C до 600 °C. Приводимые далее данные ориентированы именно на этот диапазон температур.

Используем температурные значения коэффициентов диффузии кислорода и железа в расплаве свинца-висмута из [6]:

$$D = b \exp\left(\frac{a}{RT}\right), \quad (15)$$

где D — коэффициент диффузии элемента, a , b — соответствующие размерные коэффициенты. Их значения для разных элементов находятся в таблице 1.

В известной нам литературе нет информации о значении коэффициента диффузии хрома в расплаве свинца-висмута, поэтому в качестве нулевого приближения мы приравниваем его к коэффициенту диффузии железа в этом же расплаве. Уточнение значения может быть получено, например, с помощью квантово-механической молекулярной динамики [35]. В разделе 4 исследуется чувствительность результатов модели при изменении коэффициентов диффузии.

Толщина диффузионного слоя в общем случае может быть получена с помощью коэффициента массообмена, рассчитанного прямым гидродинамическим моделированием потока теплоносителя [36]. Его значение существенным образом зависит от характера потока теплоносителя вблизи рассматриваемой локальной области поверхности оксидной пленки. Однако для оцен-

Таблица 1. Коэффициенты из формулы (15) для определения коэффициента диффузии железа, хрома и кислорода.

Элемент	a [Дж]	b [м ² /с]
Хром, железо	-24527	4.71×10^{-4}
Кислород	-43073	2.39×10^{-6}

Таблица 2. Коэффициенты из формулы (19) для железа, хрома и кислорода.

Элемент	c	d [К]
Железо	0.8729	-1903
Хром	-0.0087	-990
Кислород	1.1376	-1917

ки толщины диффузионного слоя при заданной скорости теплоносителя в ядре потока может быть использовано аналитическое выражение для случая цилиндрических труб. В этом приближении толщину диффузионного слоя можно определить, воспользовавшись соотношением, полученным в [37], связывающим число Стэнтона St_d , число Рейнольдса Re и число Шмидта Sc :

$$St_d = 0.0165 Re^{-0.14} Sc^{-0.67}. \quad (16)$$

Выражая число Стэнтона через скорость потока в ядре теплоносителя V , толщину диффузионного слоя l_{dif} и коэффициент диффузии

$$St_d = \frac{D}{l_{dif} V}, \quad (17)$$

получаем выражение для толщины диффузионного слоя для элемента X :

$$l_{dif}^X = 60.60 V^{-0.86} d^{0.14} \nu_{LBE}^{0.53}(T) D_X^{0.33}(T), \quad (18)$$

где ν_{LBE} — кинематическая вязкость свинца-висмута, D_X — коэффициенты диффузии элемента X в расплаве свинца-висмута, d — диаметр цилиндрической трубы. Для вычисления термодинамической постоянной равновесия (13) необходимы температурные зависимости концентрации насыщения и молярной энергии Гиббса каждого из элементов.

$$C_X^S(T) = \exp\left(c + \frac{d}{T}\right) \frac{\rho_{LBE}}{100\mu_X}, \quad (19)$$

где $C_X^S(T)$ — зависимость концентрации насыщения X от температуры, ρ_{LBE} — плотность расплава свинца-висмута, μ_X — молярная масса элемента X . c , d — коэффициенты, соответствующие элементу X . Их значения для разных элементов находятся в таблице 2.

Используем температурные зависимости $G_{FeCr_2O_4}^m(T)$ и $\mu_{Pb}(T)$ из [16], $G_{PbO}^m(T)$, $G_{Pb}^m(l)(T)$, $G_{Fe_3O_4}^m(T)$, $G_{Cr_2O_3}^m(T)$, $G_{Fe}^m(T)$, $G_{Cr}^m(T)$, $G_O^m(T)$ из [6]. Они вынесены в приложение.

3. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ХРОМИСТОЙ ШПИНЕЛИ

В этом разделе исследуется скорость растворения оксидной пленки при различных концентрациях примесей в теплоносителе с использованием разработанной модели. В каждом отдельном случае будет оценено значение концентрации примесей в ядре потока теплоносителя ($C_{Fe^{(d)}}^{bulk}$, $C_{Cr^{(d)}}^{bulk}$, $C_{O^{(d)}}^{bulk}$), что позволит решить систему уравнений (14) и исследовать полученный результат.

Перед использованием модели для нахождения скорости растворения хромистой шпинели дадим комментарий относительно справедливости некоторых предположений и того, каким образом следует интерпретировать получаемый результат.

Рассматриваемое предположение локального термодинамического равновесия вблизи поверхности хромистой шпинели справедливо в случае, когда скорость протекания химической реакции молекулярного растворения хромистой шпинели намного больше скорости переноса растворенных компонентов через диффузионный слой. В противном случае скорость растворения будет определяться комбинацией факторов подвижности межфазной границы и интенсивностью массопереноса. Если в рассматриваемой системе скорость диффузионного переноса окажется сравнимой со скоростью превращения хромистой шпинели в ее растворенные компоненты, то предположение локального равновесия окажется несправедливым. В этом случае скорость растворения хромистой шпинели будет ограничена скоростью молекулярного растворения. Тогда наша модель предскажет скорость растворения большую, чем есть в действительности.

В известной нам литературе нет информации об измерении скорости химической реакции молекулярного растворения хромистой шпинели. Однако в [8] приведена экспериментальная оценка скорости химической реакции растворения твердой фазы железа в контакте со свинцово-висмутовой эвтектикой. В [8] значение этой скорости получают путем измерения зависимости скорости растворения железного образца, расположенного на поверхности вращающегося в свинцово-висмутовой эвтектике диска, от угловой скорости его вращения. Вплоть до скоростей растворения железа в 10^{-5} м/с показано, что лимитирующим фактором растворения является массоперенос. Поскольку верхняя граница приведенных далее получаемых нами диапазонов скоростей растворения хромистой шпинели оказывается намного меньше этой скорости, то это дает нам возможность полагать справедливым сделанное нами предположение о локальном равновесии.

В экспериментах используемое в модели предположение о непосредственном контакте ламинарной области течения свинцово-висмутовой эвтектики с внутренним слоем оксидной пленки оказывается не всегда справедливым. При определенных условиях оксидная пленка, формируемая на поверхности стали при контакте с теплоносителем, состоит из двух слоев, внешний слой которой представляет собой пористую фазу железной шпинели (Fe_3O_4). Наличие внешнего слоя оксидной пленки приводит к появлению ряда процессов, которые не учитываются в разработанной модели, в частности, наличия дополнительного диффузионного переноса компонентов через пористую среду внешнего слоя. Этот

процесс может приводить к понижению скорости интенсивности растворения хромистой шпинели относительно предсказанной с помощью разработанной модели, поскольку скорости диффузии в твердой фазе намного медленнее, чем в жидкой.

Однако, согласно диаграмме Эллингема [38], железная шпинель, из которой состоит внешний слой оксидной пленки, является термодинамически менее устойчивой, чем хромистая шпинель, из которой состоит внутренний слой оксидной пленки. Поэтому при повышении температуры и понижении концентрации растворенного кислорода в теплоносителе сначала растворяется внешний слой, обеспечивая прямой контакт внутреннего слоя и теплоносителя. Такое поведение демонстрируется в ряде экспериментальных работ по коррозии образцов из стали Т91 в свинцово-висмутовой эвтектике, где при полном растворении внешнего слоя оксидной пленки, наблюдается внутренний защитный слой хромистой шпинели [19, 20, 38]. Следовательно, результаты по анализу интенсивности растворения защитного слоя в этом случае напрямую могут быть перенесены для объяснения коррозионных испытаний. В случае же условий, при которых еще может быть устойчив внешним слоем, далее будет показано, что интенсивность растворения внутреннего слоя пренебрежимо мала. При этом эффекты, возникающие при рассмотрении внешнего слоя оксидной пленки, могут только замедлить процесс растворения внутреннего слоя оксидной пленки. В этом случае полученные результаты по интенсивности растворения внутреннего слоя сохраняют достоверность в качестве верхней оценки.

Еще одним эффектом, который может приводить к замедлению растворения хромистой шпинели, является ограниченная растворимость примесей в свинцово-висмутовой эвтектике. Подробное обсуждение этого эффекта можно найти, например, в [39]. Он заключается в том, что при достижении определенного значения, концентрации растворенной примеси в теплоносителе перестают дальше меняться, что лимитирует скорости диффузионного переноса примеси в объем теплоносителя. Для того чтобы оценить потенциальное влияние этого эффекта на полученные результаты, рассмотрена возможность достижения предела растворимости следующих соединений Fe, Cr, Fe_3O_4 , Cr_2O_3 . Проверено, что при рассматриваемых условиях возможно достижение предела растворимости только для соединения Fe_3O_4 , из твердой фазы которого и состоит внешний слой оксидной пленки. Однако так же, как и в случае устойчивости внешнего слоя оксидной пленки, замедление растворения внутреннего слоя оксидной пленки из-за достижения предела растворимости Fe_3O_4 , наблюдается только для области низких температур и высоких концентраций кислорода, при которых скорость растворения внутреннего слоя пренебрежимо мала. Таким образом, учет эффекта предельной растворимости не влияет на качественные выводы, которые будут сделаны ниже в разделе.

3.1. Растворение при отсутствии примесей в ядре потока теплоносителя

Рассмотрим растворение слоя хромистой шпинели в отсутствие примесей в ядре потока свинцово-висмутового теплоносителя. Этот случай можно

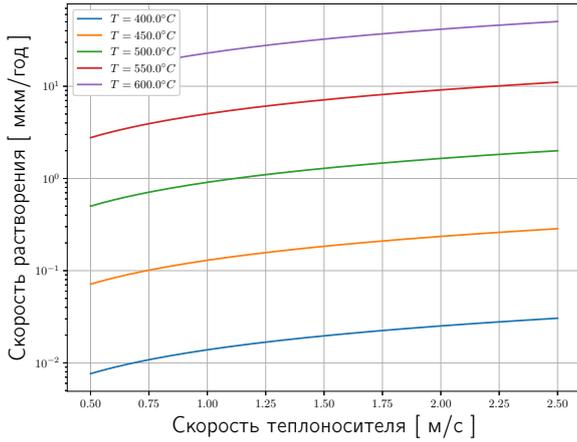


Рисунок 2. Зависимость скорости растворения оксидной пленки от скорости теплоносителя при различных температурах. Случай отсутствия примесей в теплоносителе.

рассматривать как критический для оценки скорости растворения слоя хромистой шпинели в ситуации, в которой в теплоноситель не добавлялся бы кислород после предварительной пассивации стали. Рассмотрим температурный диапазон, характерный для первого охлаждающего контура реакторов с ТЖМТ (от 400 °C до 600 °C). Скорость ядра потока теплоносителя обычно находится в диапазоне от 0.5 м/с до 2.5 м/с. Решение системы (14) в этом случае возможно представить аналитически. Объединяя (14) и (18) мы имеем:

$$\begin{cases} C_{Fe^{(d)}} C_{Cr^{(d)}}^2 C_{O^{(d)}}^4 = K, \\ (C_{Cr^{(d)}}^{bulk} - C_{Cr^{(d)}}) D_{Cr}^{0.67} = 2(C_{Fe^{(d)}}^{bulk} - C_{Fe^{(d)}}) D_{Fe}^{0.67}, \\ (C_{O^{(d)}}^{bulk} - C_{O^{(d)}}) D_{O}^{0.67} = 4(C_{Fe^{(d)}}^{bulk} - C_{Fe^{(d)}}) D_{Fe}^{0.67}. \end{cases} \quad (20)$$

После подстановки нулевых значений концентраций примесей в ядре теплоносителя мы получим:

$$\begin{cases} C_{Fe^{(d)}} = 0.37 \left(K \left(\frac{D_{Cr}}{D_{Fe}} \right)^{1.33} \left(\frac{D_{O}}{D_{Fe}} \right)^{2.67} \right)^{0.143}, \\ C_{Cr^{(d)}} = 0.74 \left(K \left(\frac{D_{Fe}}{D_{Cr}} \right)^{3.33} \left(\frac{D_{O}}{D_{Fe}} \right)^{2.67} \right)^{0.143}, \\ C_{O^{(d)}} = 1.49 \left(K \left(\frac{D_{Cr}}{D_{Fe}} \right)^{1.33} \left(\frac{D_{Fe}}{D_{O}} \right)^{2.00} \right)^{0.143}. \end{cases} \quad (21)$$

Приведем зависимости скорости растворения оксидной пленки от скорости теплоносителя при нескольких температурах (рисунок 2).

Скорость растворения при всех скоростях теплоносителя повышается при увеличении температуры. Максимальная скорость растворения достигается при температуре 600 °C и скорости теплоносителя 2.5 м/с. Она приближенно равна 50 мкм/год.

При такой скорости растворения оксидная пленка с характерной толщиной в несколько микрон полностью исчезнет приблизительно за 2 месяца. Таким образом, скорость растворения оказывается очень высокой при отсутствии примесей в ядре потока

Таблица 3. Предполагаемые значения концентраций железа в ядре при рассматриваемых температурах. Случай базового режима эксплуатации реактора или проведения водородной регенерации.

T	C _{Fe} , массовые проценты
400 °C	1.90 × 10 ⁻¹⁰
450 °C	5.78 × 10 ⁻⁹
500 °C	1.08 × 10 ⁻⁷
550 °C	1.40 × 10 ⁻⁶
600 °C	1.35 × 10 ⁻⁵

теплоносителя. Этот результат согласуется с общеизвестными сведениями о необходимости поддержания концентрации кислорода в теплоносителе выше критического порога.

3.2. Базовый режим эксплуатации реактора

В базовом режиме эксплуатации первого охлаждающего контура реактора с ТЖМТ предполагается наличие примесей в теплоносителе, в частности, на заданном уровне поддерживается концентрация кислорода. В зависимости от типа реактора базовое значение поддерживаемой концентрации кислорода может варьироваться. Здесь в качестве характерной величины концентрации кислорода выбирается значение в 10⁻⁶ массовых процента.

В процессе роста внутреннего слоя оксидной пленки вглубь стали в теплоноситель выходит железо. Его концентрация в теплоносителе с течением времени повышается вплоть до значений, когда начинает выпадать в осадок твердый магнетит Fe₃O₄, который может идти на образование внешнего пористого слоя оксидной пленки или образование шлаков в объеме теплоносителя, которые потом улавливаются фильтрами. Следовательно, через некоторое время концентрация железа, растворенного в теплоносителе, выходит на стационарную концентрацию, при которой растворенный кислород и железо оказывается на линии устойчивости твердофазного магнетита. Таким образом, для оценки концентрации растворенного железа в теплоносителе при базовом режиме эксплуатации мы будем считать, что для концентраций растворенных в теплоносителе кислорода и железа устанавливается следующее соотношение:

$$(C_{Fe^{(d)}}^{bulk})^3 (C_{O^{(d)}}^{bulk})^4 = K_{Fe_3O_4^{(s)}}, \quad (22)$$

где $K_{Fe_3O_4^{(s)}}$ — термодинамическая константа равновесия для Fe₃O₄. Формула для ее вычисления вынесена в приложения.

Данные о концентрации железа при рассматриваемых температурах содержатся в таблице 3. Кроме кислорода и железа в теплоносителе обычно есть хром, однако оценить его концентрацию можно только непосредственным измерением. Для того, чтобы получаемый нами результат сохранил смысл верхней оценки скорости растворения шпинели, мы положим концентрацию хрома в теплоносителе равной нулю. С физической точки зрения это предположение так же является разумным,

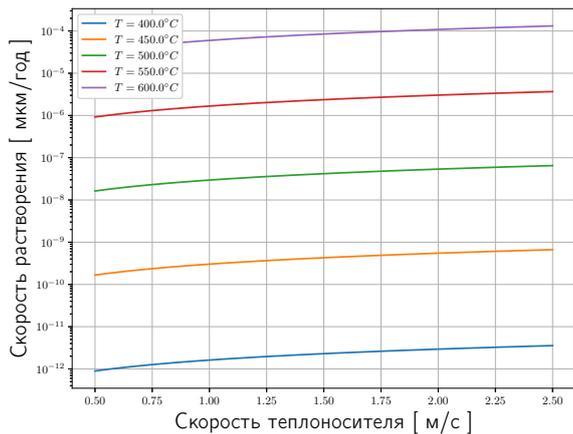


Рисунок 3. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости ядра потока теплоносителя. Случай базового режима эксплуатации реактора.

так как считается, что хром, в отличие от железа, достаточно слабо выходит из стали.

Решая систему (14) в этом случае, мы получаем зависимость скорости растворения шпинели от скорости ядра потока теплоносителя, представленную на рисунке 3. Максимальная скорость растворения в этом случае не превышает 1.3×10^{-4} мкм/год, что делает скорость растворения оксидной пленки в случае базового режима эксплуатации реактора пренебрежимо малой.

Дополнительно следует отметить, что в этом случае скорость прорастания слоя хромистой шпинели вглубь стали на начальных этапах образования пленки оценивается как несколько микрометров в год [19], что в несколько тысяч раз превышает скорость растворения защитного слоя.

3.3. Растворение во время водородной регенерации

Во время эксплуатации атомного реактора с ТЖМТ предполагается многократное проведение так называемой водородной регенерации. Она используется для раскисления твердых шлаков оксидов в первом охлаждательном контуре. В ходе этой процедуры в реактор вводится водород, что приводит к образованию молекул воды, из-за чего происходит понижение концентрации кислорода. Во время водородной регенерации концентрация кислорода понижается вплоть до 10^{-8} массовых процентов. Процесс проведения водородной регенерации проводится в соответствии с установленными регламентами технической эксплуатации. Эти требования варьируются в зависимости от конкретного типа ядерного реактора с ТЖМТ. Здесь мы будем считать, что процесс водородной регенерации проводится в суженном температурном диапазоне (до 500°C) с концентрацией кислорода, уменьшенной до 10^{-8} . Длительность проведения процедуры будем ограничивать 150 часами.

Во время проведения водородной регенерации из-за понижения концентрации кислорода внешний слой оксидной пленки начнет растворяться, что в свою очередь приведет к повышению концентрации железа и кислорода в теплоносителе. В момент начала проведения во-

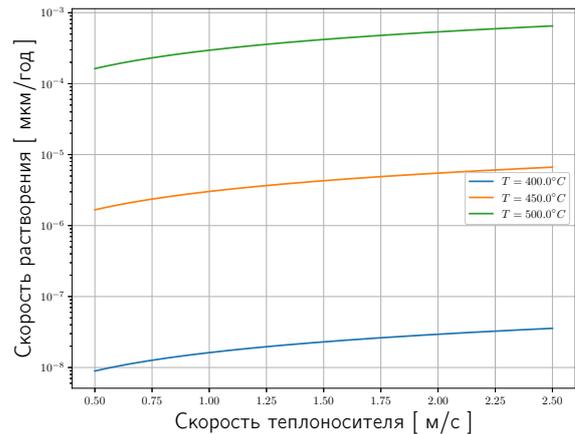


Рисунок 4. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости ядра потока теплоносителя во время водородной регенерации.

дородной регенерации концентрация железа в теплоносителе равна концентрации железа в базовом режиме эксплуатации реактора. Поэтому концентрация железа в режиме водородной регенерации будет превышать концентрацию железа в базовом режиме эксплуатации реактора.

Таким образом, для получения верхней оценки скорости растворения слоя хромистой шпинели в процессе водородной регенерации рассматривается система с концентрацией кислорода 10^{-8} массовых процента, нулевой концентрацией хрома и концентрацией железа такой же, как в случае базового режима эксплуатации. Данные о концентрации железа, растворенного в теплоносителе, содержатся в таблице 3.

Зависимость скорости растворения пленки от скорости ядра потока теплоносителя представлена на рисунке 4. Максимальная скорость составляет 6.5×10^{-4} мкм/год. За 150 часов, в течение которых будет проводиться водородная регенерация, внутренний слой оксидной пленки уменьшит свою толщину на 1.1×10^{-5} мкм. Скорость растворения оказалась незначительной.

Таким образом, понижение концентрации кислорода в ядре потока теплоносителя в процессе водородной регенерации с рассмотренными условиями ее проведения не приводит к критическим значениям утончения защитного слоя оксидной пленки.

4. ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ИЗМЕНЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ

В этом разделе исследуется влияние варьирования коэффициентов диффузии кислорода, железа и хрома в (14) на предсказываемое моделью значение скорости растворения внутреннего слоя оксидной пленки. Определим диапазон, в котором мы будем варьировать коэффициенты диффузии. В работах [35], [40], [41], [42] проводилось как экспериментальное измерение коэффициента диффузии кислорода в расплаве свинца-висмута, так и его расчет с помощью методов квантовой молекулярной динамики. Полученные значения отличаются друг от друга вплоть до 16 раз. Кроме того, как уже

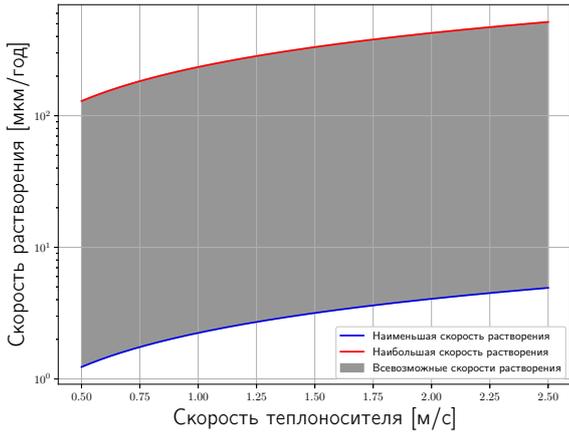


Рисунок 5. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии из рассматриваемого диапазона. Случай отсутствия примесей в ядре потока теплоносителя.

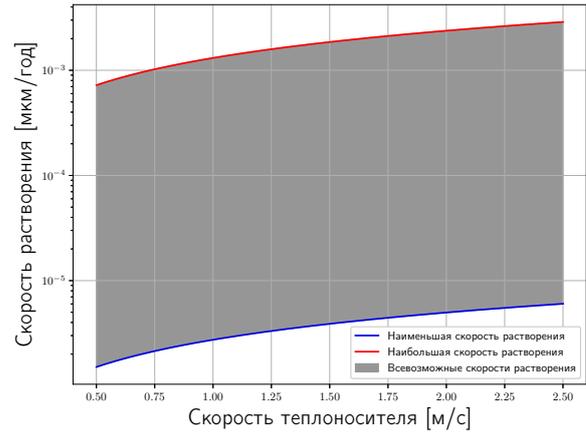


Рисунок 6. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии из рассматриваемого диапазона. Случай базового режима эксплуатации реактора. Концентрация кислорода равна 10^{-6} массовых процентов.

упоминалось ранее, информация о значении коэффициента диффузии хрома на данный момент отсутствует в литературе.

По этим причинам, изменение коэффициентов диффузии для железа и кислорода будем проводить в диапазоне $[\frac{1}{20}D_X; 20D_X]$, а для хрома — в диапазоне $[\frac{1}{100}D_{Cr}; 100D_{Cr}]$. Рассмотрим растворение с повышенными и пониженными коэффициентами диффузии во всех трех случаях, рассмотренных в разделе 3.

Для получения верхней оценки будем рассматривать систему при максимальной допустимой температуре в каждом случае. Зависимости скорости растворения шпинели от скорости ядра потока теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии в случае отсутствия примесей в теплоносителе, в случае базового режима эксплуатации реактора, во время проведения водородной регенерации представлены на рисунках 5, 6, 7 соответственно. Максимальная скорость растворения достигается при максимальных коэффициентах диффузии.

Оказывается, что увеличение коэффициентов диффузии в случае базового режима эксплуатации реактора, во время проведения водородной регенерации вновь не приводит к повышению скорости растворения до критической.

Таким образом смысл результатов, полученных в разделе 3, не изменяется при варьировании коэффициентов диффузии.

5. ВЫВОДЫ

Для описания процесса растворения хромистой шпинели в контакте со свинцом-висмутом была разработана модель, позволяющая оценить значение концентраций растворенного железа, хрома и кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе вблизи внутреннего слоя оксидной пленки. Эта модель опирается на предположение локального равновесия, подтверждение которого может потребовать проведение экспериментального исследования. Поэтому она используется для

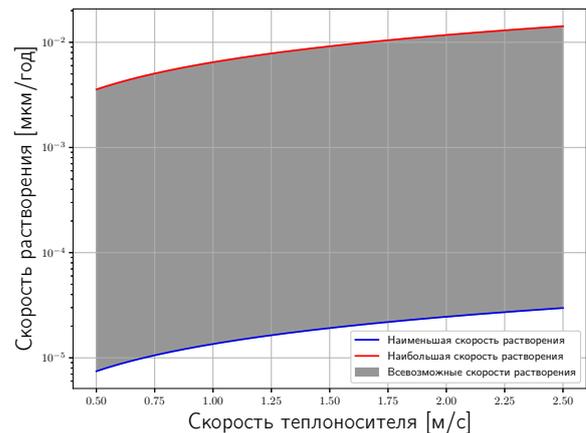


Рисунок 7. Зависимость скорости растворения хромистой шпинели от скорости теплоносителя при всевозможных коэффициентах диффузии из рассматриваемого диапазона. Случай проведения водородной регенерации. Концентрация кислорода равна 10^{-8} массовых процентов.

верхней оценки скорости растворения оксидной пленки. Модель применялась для трех различных наборов концентраций примесей в теплоносителе:

1. в случае отсутствия примесей в теплоносителе;
2. в базовом режиме эксплуатации реактора;
3. в ходе процедуры водородной регенерации.

Приведем сведения о максимальной скорости растворения, получаемой в каждом из случаев. В первом случае наша модель предсказала критически высокую скорость растворения: 50 мкм/год (хромистая шпинель полностью растворится приблизительно за 2 месяца). Этот результат согласуется с известным фактом о том, что для функционирования реактора без угрозы коррозии его стальных конструкций в него необходимо добавлять кислород, что замедлит скорость растворения оксидной пленки.

Во втором случае наша модель предсказала скорость растворения в 1.3×10^{-4} мкм/год, что пренебрежимо мало, поскольку без учета прорастания оксидной пленки вглубь стали оксидная пленка растворится не менее, чем за 700 лет.

В третьем случае наша модель также предсказала пренебрежимо малую скорость растворения, поскольку охлаждающие контуры реактора во время водородной регенерации находятся в температурном диапазоне уже, чем в базовом режиме. Эта скорость составила 6.5×10^{-4} мкм/год, что с учетом ограничения времени проведения водородной регенерации не повлечет заметного уменьшения толщины внутреннего слоя оксидной пленки.

В работе было исследовано влияние увеличения/уменьшения коэффициентов диффузии на предсказываемую скорость растворения шпинели. В случае увеличенных коэффициентов диффузии скорость растворения хромистой шпинели возросла, однако всё так же оказалась пренебрежимо малой в случае базового режима эксплуатации и водородной регенерации. При уменьшении коэффициентов диффузии скорость растворения уменьшалась, однако скорость растворения в случае отсутствия примесей в ядре потока теплоносителя всё так же осталась критически высокой.

6. ПРИЛОЖЕНИЯ

6.1. Термодинамическая константа равновесия для Fe_3O_4

$$K_{Fe_3O_4} = \exp \left[\frac{1}{RT} (G_{Fe_3O_4}^m(T) - 3\mu_{Fe^{(d)}}^0(T) - 4\mu_{O^{(d)}}^0(T)) \right] \times (C_{Fe^{(d)}}^s(T))^{-3} (C_{O^{(d)}}^s(T))^{-4} \quad (23)$$

6.2. Температурные зависимости энергий Гиббса и химических потенциалов

$$\mu_{Fe^{(d)}}^0(T) = G_{Fe}^m(T) \quad (24)$$

$$\mu_{Cr^{(d)}}^0(T) = G_{Cr}^m(T) \quad (25)$$

$$\mu_{O^{(d)}}^0(T) = G_{PbO}^m(T) - \mu_{Pb}(T) \quad (26)$$

Заемствования из [16]:

$$\mu_{Pb}(T) = G_{Pb}^m(T) + R(C + DT), \quad C = -166.80 \text{ [K]}, D = -0.82912 \quad (27)$$

$$G_{FeCr_2O_4}^m(T) = \frac{1}{2}(C + DT) + G_{Cr_2O_3}^m(T) + \frac{1}{2}G_{O^{(s)}}^m(T) + G_{Fe^{(s)}}^m(T), \quad C = -651.27 \times 10^3 \text{ [Дж]}, D = 0.1495 \times 10^3 \text{ [Дж/К]} \quad (28)$$

Заемствования из [6]:

$$G^m(T) = H^m(T) - S^m(T)T, \quad (29)$$

$$H^m(T) = 10^3 \left(At + \frac{B}{2}t^2 + \frac{C}{3}t^3 + \frac{D}{4}t^4 - Et^{-1} + F - H \right) + H_f, t = \frac{T}{10^3[K]} \quad (30)$$

$$S^m(T) = A \ln(t) + Bt + \frac{C}{2}t^2 + \frac{D}{3}t^3 - \frac{E}{2}t^{-2} + G, t = \frac{T}{10^3[K]} \quad (31)$$

Таблица 4. Коэффициенты из выражений (23), (29), (30), (31).

	PbO	$Pb(l)$	Fe_3O_4	Cr_2O_3
A	7.465570	38.00449	104.2096	124.655
B	179.5860	-14.62249	178.5108	-0.337045
C	-233.5490	7.255475	10.61510	5.705010
D	109.2070	-1.033370	1.132534	-1.053470
E	0.233832	-0.330775	-0.994202	-2.030501
F	-226.9830	-7.944328	-1163.336	-1178.440
G	32.54460	118.7992	212.0585	221.3300
H	-219.4090	4.282993	-1120.894	-1134.700
H_f	-219.41×10^3	4.28×10^3	-1120.89×10^3	-1134.70×10^3

Таблица 5. Коэффициенты из выражений (23), (29), (30), (31).

	Fe	Cr	O
A	-57767.65	18.46508	30.03235
B	137919.7	5.477986	8.772972
C	-122773.2	7.904329	-3.988133
D	38682.42	-1.147848	0.788313
E	3993.080	1.265791	-0.741599
F	24078.67	-2.676941	-11.32468
G	-87364.01	48.09341	236.1663
H	0	0	0
H_f	0	0	0

Коэффициенты из этих выражений представлены далее.

6.3. Коэффициенты для используемых формул

Коэффициенты из выражений (23), (29), (30), (31) находятся в таблицах 4, 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тошинский Г И 2019 *ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы* 136–150
2. Abderrahim H A, Baeten P, De Bruyn D and Fernandez R 2012 *Energy Convers. Manage.* **63** 4–10
3. Alemberti A, Caramello M, Frignani M, Grasso G, Merli F, Morresi G and Tarantino M 2020 *Nucl. Eng. Des.* **370** 110884
4. Li Y, Macdonald D D, Yang J, Qiu J and Wang S 2020 *Corros. Sci.* **163** 108280
5. Kolotinskii D A, Nikolaev V S, Stegailov V V and Timofeev A V 2023 *Corros. Sci.* **211** 110829
6. Fazio C *et al* 2015 Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies-2015 edition *Preprint* (Organisation for Economic Co-Operation and Development)
7. Nicholas M G and Old C F 1979 *J. Mater. Sci.* **14** 1–18
8. Martinelli L, Ginestar K, Botton V, Delisle C and Balbaud-Célérier F 2020 *Corros. Sci.* **176** 108897
9. Zhou T, Gao X, Ma Z, Chang H, Shen T and Wang Z 2021 *J. Nucl. Mater.* **555** 153107
10. Liu T, Zhang B, Yin H, He X, Liu M, Qiu J and Liu W 2023 *Appl. Surf. Sci.* **640** 158409

11. Zhang J, Li X, Lei Y, Zhang Y, Li X, Xu Y, Wu X, Yang J, Li B and Liu C 2023 *Metals* **13** 789
12. Long X, Shi J, Zhu J, Wan L, Gao T and Chen C 2022 *Surf. Sci.* **725** 122132
13. Zhang Z, He S, Mao Y, Zhou L, Ma B, Li Y, Chen B, Huang X and Gu N 2022 *MSEB* **283** 115803
14. Acharya G 2019 *Investigating the Application of Self-Actuated Passive Shutdown System in a Small Lead-Cooled Reactor* Ph.D. thesis KTH Royal Institute of Technology School of Engineering Sciences SE-100 44 Stockholm, Sweden
15. Kurata Y, Futakawa M and Saito S 2008 *J. Nucl. Mater.* **373** 164–178
16. Schroer C and Konys J 2007 *Physical chemistry of corrosion and oxygen control in liquid lead and lead-bismuth eutectic* (Forschungszentrum Karlsruhe)
17. Zhang J 2009 *Corros. Sci.* **51** 1207–1227
18. Yurechko M, Schroer C, Skrypnik A, Wedemeyer O, Tsisar V and Konys J 2018 *J. Nucl. Mater.* **512** 423–439
19. Tsisar V, Gavrilov S, Schroer C and Stergar E 2020 *Corros. Sci.* **174** 108852
20. Tsisar V, Schroer C, Wedemeyer O, Skrypnik A and Konys J 2017 *J. Nucl. Mater.* **494** 422–438
21. Фоминых Н А и Стегайлов В В 2023 *Письма в ЖЭТФ* **117** 857–862
22. Du X, Niu F, Zhu H, Ma T, Zhao Y, Xiong W and Zhang H 2017 *Fusion Eng. Des.* **125** 378–383
23. Голосов О А, Николкин В Н, Барыбин А В и Хвостов С С 2017 *ВАИТ. Серия: Ядерно-реакторные константы* 44–51
24. Frazer D, Qvist S, Parker S, Krumwiede D, Caro M, Tesmer J, Maloy S, Wang Y and Hosemann P 2016 *J. Nucl. Mater.* **479** 382–389
25. Chen Q, Bai F, Wang P, Yang J, Zhu C, Zhang W, Liu H, Zhong Y, Deng J, Liu N *et al* 2022 *Corros. Sci.* **198** 110101
26. Tammann G 1920 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **111** 78–89
27. Chao C Y, Lin L F and Macdonald D D 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1187
28. Lin L F, Chao C Y and Macdonald D D 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1194
29. Chao C Y, Lin L F and Macdonald D D 1982 *J. Electrochem. Soc.* **129** 1874
30. Tautschnig M P, Harrison N M and Finnis M W 2017 *Acta Mater.* **132** 503–516
31. Momeni M and Wren J C 2015 *Faraday Discuss.* **180** 113–135
32. Engelhardt G R, Kursten B and Macdonald D D 2019 *Electrochim. Acta* **313** 367–377
33. Seyeux A, Maurice V and Marcus P 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** C189
34. Bösing I, La Mantia F and Thöming J 2022 *Electrochim. Acta* **406** 139847
35. Khnkoian G V, Nikolaev V S and Stegailov V V 2024 *J. Nucl. Mater.* **594** 155016
36. Martinelli L, Balbaud-Célérier F, Alémany-Dumont C and Botton V 2022 *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **133** 105960
37. Berger F P 1977 *Int. J. Heat Mass Transfer* **20** 1185–1194
38. Weisenburger A, Heinzl A, Müller G, Muscher H and Rousanov A 2008 *J. Nucl. Mater.* **376** 274–281
39. Ivanov A S, Rusinkevich A A and Taran M D 2018 *J. Nucl. Mater.* **498** 395–399
40. Otsuka S and Kozuka Z 1975 *Metall. Trans. B* **6** 389–394
41. Szwarc R, Oberg K E and Rapp R A 1972 *High Temp. Sci.* **4** 347–356
42. Shmatko B A and Rusanov A E 2000 *Mater. Sci.* **36** 689–700

Магний-воздушная батарея повышенной мощности для заряда свинцово-кислотных и литий-ионных аккумуляторов

А. З. Жук, Г. Е. Беляев, Т. И. Бородина, Е. А. Киселева, Е. И. Школьников,
В. Н. Туганов и Г. Е. Вальяно

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: kanna787@mail.ru

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2023 г.

Аннотация. Магний-воздушные топливные элементы обладают высокой теоретически достижимой плотностью энергии. Использование экологически чистого солевого электролита и доступных, серийно выпускаемых магниевых сплавов обуславливает технико-экономическую эффективность, безопасность и простоту эксплуатации Mg-воздушных батарей. Однако практическое применение Mg-воздушных батарей ограничено из-за поляризации магниевых анодов и низкой фарадеевской эффективности. В данном исследовании мы изучили возможность создания Mg-воздушной батареи повышенной мощности с солевым электролитом. В конструкции Mg-воздушной батареи использованы инженерные решения, разработанные для Al-воздушной батареи со щелочным электролитом. Для увеличения удельной мощности магний-воздушной батареи предложено снизить ее внутреннее сопротивление за счет использования концентрированного электролита NaCl. Исследовались разрядные характеристики промышленного магниевых сплава MA2-2 (российский аналог сплава AZ31) в электролите NaCl с концентрацией 3.5, 10 и 15 масс.% при плотностях тока 40–120 мА/см². Применение пятнадцатипроцентного водного раствора NaCl обеспечило увеличение мощности в 1.8 раза относительно батареи с электролитом — 3.5 масс.% NaCl. Также было изучено влияние на разрядные характеристики анодного сплава небольшой добавки в электролит сульфосалициловой кислоты. Проведено сравнение энергетических характеристик Mg-воздушной батареи с характеристиками Al-воздушной батареи со щелочным электролитом. <https://doi.org/10.33849/2024108>

1. ВВЕДЕНИЕ

Металло-воздушные батареи (Al–воздух, Zn–воздух и Mg–воздух) могут успешно использоваться в качестве слаботочных источников питания длительно действия, аварийных и резервных источников питания с неограниченным сроком хранения, а также в качестве зарядных устройств для аккумуляторных батарей. Магний-воздушные батареи (МВБ) имеют высокие теоретически достижимые плотность энергии и напряжение. Экологически чистый солевой электролит в сочетании с доступными магниевыми сплавами определяет приемлемую технико-экономическую эффективность, безопасность и простоту эксплуатации Mg-воздушных источников тока. С другой стороны, при использовании коммерчески доступных анодов на основе Mg имеют место проблемы, связанные с высокой скоростью саморазряда и образованием пассивирующих пленок. В результате снижаются запас энергии, напряжение и ток разряда. Вследствие этого Mg-воздушные источники тока обычно считаются менее привлекательными, чем их Al-воздушные и Zn-воздушные аналоги, хотя в последних используются агрессивные щелочные электролиты и дорогие специализированные анодные сплавы [1, 2].

В данной работе мы рассмотрели конструкцию Mg-воздушной батареи повышенной мощности с солевым электролитом. В качестве анода использовался доступный и экологически чистый коммерческий магниевый сплав. При анализе возможных энергетических характеристик предложенной МВБ были учтены технические решения, апробированные при создании воздушно-алюминиевой батареи ОИВТ РАН [1]. Предполагалось, что МВБ должна обладать достаточными запасом энергии и мощностью для применения в качестве аварийно-

го и/или резервного источника, а также в качестве зарядного устройства для свинцово-кислотных и литий-ионных аккумуляторов емкостью 50–100 А·ч.

В последнее время значительное количество исследований посвящено проблеме улучшения разрядных характеристик магниевых анодов. Весьма информативные обзоры этих исследований представлены в работах [3–5]. Для повышения эффективности магниевых анодов применяют различные легирующие элементы (Al, Li, Pb, Sn, Ca, Ga, In и редкоземельные элементы), иногда в сочетании с интенсивной пластической деформацией. Показано, что сплавы Mg с мелкими, равномерно распределенными включениями интерметаллидов являются перспективными материалами для высокоэффективных анодов [6, 7]. Подчеркнем, что в большинстве случаев исследования проводились при низких (1–10 мА/см²) плотностях тока. Высокие анодный КПД (более 80%) и удельная емкость (до 2100 мАч/г) достигнуты для анодов из сплавов Mg–Li–Al и Mg–Ca–In [8, 9]. Результаты, полученные при малых плотностях тока, полезны при разработке слаботочных источников питания. Для разработки более мощных Mg-воздушных батарей эти результаты невозможно применить напрямую. При больших плотностях тока анодный потенциал существенно снижается, скорость коррозии увеличивается (имеет место отрицательный дифференц-эффект). Кинетика формирования пассивирующей пленки на поверхности анода может существенно измениться. Увеличение плотности тока может сопровождаться также увеличением потерь напряжения в электролите и поляризацией катода. Значительно меньшее число работ посвящено исследованию разрядных характеристик магниевых анодов и Mg-воздушных батарей при более высоких плотностях тока — более 30–40 мА/см².

Впечатляющие результаты были получены для сплавов серии АП65 (Mg–Al–Pb) [10–12]. При плотности тока 150 мА/см^2 и фарадеевском КПД 81.7% была достигнута удельная мощность около 80 мВт/см^2 . Добавки церия и лантана в исходный сплав АП65 позволили повысить удельную мощность до $90\text{--}100 \text{ мВт/см}^2$. К сожалению, наличие свинца в сплавах Mg–Al–Pb делает продукты реакции электрохимического окисления подобных материалов потенциально опасным для окружающей среды.

Сплавы серии АТ (Mg–Al–Sn) также позволяют получать высокие (до 150 мА/см^2) плотности тока. Использование литейного сплава АТ61 после его дополнительной термической или механической обработки позволило получить максимальную удельную мощность около 90 мВт/см^2 при фарадеевском КПД более 70% [13]. Следует отметить, что без термомеханической обработки удельная мощность и фарадеевский КПД этих сплавов оказались заметно ниже [14]. Анодный сплав Mg–Li–Al–Ce–Y–Zn был исследован в работе [15]. В качестве исходного материала авторы использовали коммерческий сплав AZ31. Была получена пиковая плотность мощности 92 мВт/см^2 при эффективности Фарадея 75%. В работе [16] был исследован анодный сплав Mg–1Bi–0.5Ca. Максимальная мощность составила 86 мВт/см^2 при фарадеевском КПД около 75%. В [17] исследовались экструдированные сплавы серии TZQ (Mg–Sn–Zn–Ag). Максимальная удельная мощность составила около 90 мА/см^2 при фарадеевском КПД около 70%. Можно сделать вывод, что дополнительно легированные магниевые сплавы серий LA/LAZ, AP, AT, AZ и TZQ обладают вполне удовлетворительными разрядными характеристиками, позволяя получить максимальную удельную мощность $80\text{--}90 \text{ мВт/см}^2$ при фарадеевском КПД более 70%.

Обычно полагают, что при легировании положительный эффект достигается за счет образования в сплаве интерметаллических микровключений, повышающих электрохимическую активность анодного материала без существенного снижения коррозионной стойкости [4]. Однако следует отметить, что практическое применение специализированных дорогостоящих анодных сплавов принципиально ограничено до тех пор, пока их производство не достигнет промышленной стадии. Это, в свою очередь, означает, что при использовании специализированных сплавов исчезает одно из главных преимуществ Mg-воздушных батарей — доступность и относительно низкая стоимость материала анода.

Коммерческие сплавы Mg привлекательны благодаря своей доступности и стабильному химическому составу. В частности, значительное количество работ посвящено исследованию сплавов серии AZ (Mg–Al–Zn). AZ31, AZ61 и AZ91. В настоящее время эти сплавы используются многими авторами для сравнения с новыми, более эффективными анодными материалами. Важными преимуществами сплавов серии AZ являются их доступность, относительная дешевизна и хорошие разрядные характеристики. Например, сплав AZ31 позволяет получить максимальную мощность $50\text{--}60 \text{ мВт/см}^2$ при эффективности использования $60\text{--}65\%$ [13, 15]. Этот сплав серийно выпускается в виде листов толщиной несколько миллиметров и сможет успешно конкурировать со специализированными анодными сплавами,

особенно если его разрядные характеристики будут улучшены хотя бы на $10\text{--}15\%$.

Второй подход, используемый для улучшения характеристик Mg-воздушных батарей, — это выбор подходящего электролита [18, 19]. Показано, что путем настройки значения pH электролита, состоящего из насыщенного водного раствора LiCl, MgCl₂, можно снизить коррозию, регистрируемую по скорости выделения водорода. Эти результаты получены при низких значениях плотности анодного тока — $0.5\text{--}20$ микроампер. Также установлено, что взаимодействие ионов Cl[−] и SO₄^{2−} с Mg приводит к высоким скоростям коррозии, тогда как ионы NO₃[−] или NO₂[−] не способствуют коррозии в такой степени, как хлориды. Причина высокой коррозионной стойкости Mg в щелочном растворе связана с образованием пленки Mg(OH)₂ на поверхности магниевых сплавов. Однако слишком толстая пленка Mg(OH)₂ замедляет реакцию анода, что приводит к снижению анодного потенциала. Поэтому применение электролитов на основе LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂ не дает никаких практических преимуществ.

К настоящему времени наиболее популярным электролитом для Mg-воздушных батарей является раствор 3.5 масс.% NaCl в воде. Предполагается, что использование морской воды (концентрация соли в ней близка к трем процентам) значительно уменьшит вес батареи, тем самым способствуя высокой плотности энергии. Если, конечно, морская вода доступна. Поскольку использование традиционных ингибиторов коррозии в качестве добавок к электролиту 3.5 масс.% NaCl не привело к существенному улучшению энергетических характеристик, было предложено использовать в качестве добавок сильные комплексообразователи Mg²⁺/Fe³⁺ [20–22]. В частности, было показано, что на Mg-воздушных батареях с микролегированным Mg–Ca анодом и добавками комплексообразователя могут быть получены напряжение элемента 1.85 В и максимальная плотность энергии 3.0 кВтч/кг [22]. Следует подчеркнуть, что отличные разрядные характеристики предложенных комбинаций электролита и материала анода были получены при малых плотностях тока (менее 10 мА/см^2).

Значительно меньшее число работ было посвящено изучению характеристик магниевых анодов в концентрированных растворах NaCl [4, 5]. В то же время есть основания полагать, что использование концентрированного (~ 15 масс.% NaCl) электролита может обеспечить существенное увеличение удельной мощности Mg-воздушных аккумуляторов. Во-первых, зависимость электросопротивления раствора NaCl от концентрации имеет минимум при 15 масс.%. Во-вторых, хлорид-ионы являются активаторами растворения магниевых анодов. В связи с этим увеличение концентрации хлорид-ионов способствует разрыхлению оксидной пленки на поверхности анода, т.е. освобождению поверхности и ускорению анодных процессов. Здесь следует отметить, что разрыхление пассивирующей пленки может привести к одновременному увеличению скорости коррозии, что характерно для отрицательного дифференциального эффекта [4]. Удивительно, но в доступной литературе практически отсутствует информация о разрядных характеристиках промышленных Mg-сплавов в 15%-ном электролите NaCl при плотностях тока выше 40 мА/см^2 .

В работе [23] были исследованы образцы технически чистого магния в 14%-ном электролите NaCl. Измерения проводились при плотности тока до 160 мА/см². К сожалению, авторы [23] не привели данных о фарадеевской эффективности анода.

В работе [24] были измерены параметры коррозии сплава AZ31 в 8% растворе NaCl с различными концентрациями CeN₃O₉·6H₂O. Сведения о разрядных характеристиках исследованного топливного элемента в статье не представлены. В работе [25] разрядные характеристики сплавов AZ31 и AZ61 исследовались в электролитах с концентрациями 7–18 масс.% NaCl. Измерения проводились до плотности тока 40 мА/см². Фарадеевский КПД можно оценить в 60–65%. Резюмируя все вышеизложенное, можно заключить, что подробные сведения о разрядных характеристиках Mg-воздушных батарей с электролитом 15 масс.% NaCl и анодами из коммерческих сплавов серии AZ (Mg–Al–Zn) при токах выше 40 мА/см² в литературе отсутствуют.

Целью данной работы являлось исследование разрядных характеристик серийно выпускаемого сплава MA2-2 (российский аналог магниевое сплава AZ31) в качестве анода для Mg-воздушной батареи с водным электролитом 15 масс.% NaCl. Измерения проводились при плотностях тока до 120 мА/см². В исследование также включены результаты для электролитов 3,5, 10% NaCl и электролита 15% NaCl с добавкой сильного комплексообразующего соединения — сульфосалициловой кислоты.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материала анода был выбран магниевый сплав MA2-2 (Mg–Al–Zn). Сплав MA2-2 является российским аналогом хорошо изученного сплава AZ31. Сплав MA2-2 выпускается Всероссийским институтом легких сплавов (Москва, Россия). Химический состав сплава MA2-2 был определен с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, X-2 Thermo Scientific, США). Сравнение химических составов сплавов MA2-2 и AZ31 представлено в таблице 1.

Поляризационные и коррозионные характеристики анодного сплава исследовались в трехэлектродной ячейке [27] с объемом электролита 75 мл. Аноды имели рабочую площадь 8 см². Температуру анода поддерживали на уровне 300 °С с помощью термостата. Полимерная пленка электрически изолировала обратную сторону анода от воды термостата. Противоэлектрод представлял собой диск из никелевой сетки. Потенциал анода измеряли относительно электрода сравнения Ag|AgCl [27], который был подключен к ячейке через солевой мостик и подведен к поверхности анода с помощью капилляра Луггина [27]. Рабочая поверхность каждого анода была отполирована наждачной бумагой с зернистостью 1200. Перед измерениями анод погружали в электролит на 5 минут. Измерения проводились при трех концентрациях водного электролита: 3,5, 10 и 15 масс.% NaCl, а также в 15% электролите NaCl с добавками 0.003 и 0.012 М сульфосалициловой кислоты (C₇H₆O₆S). Электролит готовили из химически чистых реактивов марки и дистиллированной воды. Равновесный коррозионный потенциал сплава MA2-2 измерялся в потенциодинамическом режиме в диапазоне от –1.8

до –1.4 В. Скорость развертки составляла 1 мВ/с. Зависимости анодного потенциала от плотности тока определяли методом линейной вольтамперометрии в диапазоне плотности тока 0–120 мА/см². Скорость развертки составляла 1.25 мА/с. Для электрохимических измерений использовался потенциостат Autolab PGSTAT302N. Скорость выделения водорода измеряли расходомером газа RRG-12 (BLM Synergy). Электрохимические и газовые измерения расхода были синхронизированы. Плотность тока коррозии рассчитывали по скорости выделения водорода. Ток коррозии и фарадеевский КПД (kF) рассчитывали по показаниям расходомера по формулам:

$$Jc = \frac{z \cdot F}{S} \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{dV}{dt}, \quad (1)$$

$$kF = Ja / (Jc + Ja), \quad (2)$$

где Ja , Jc — плотности анодного и коррозионного тока, dV/dt — скорость выделения водорода, p — давление, T — температура, S — площадь анода, z — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея, R — универсальная газовая постоянная.

Для определения вольт-амперных характеристик использовались модельные Mg-воздушные топливные элементы (ТЭ) с исходными межэлектродными зазорами 5 и 8 мм. Величины зазора выбирались в соответствии с величиной межэлектродного зазора в Al-воздушной батарее [1] в начале и в конце разряда. Анодом модельной батареи служил диск площадью 8 см² и толщиной 3.5 мм. В качестве катода использовался газодиффузионный электрод собственного производства [1]. Объем электролита в ячейках с зазором 5–8 мм составлял 4 и 6.4 мл соответственно. Продолжительность каждого эксперимента с модельными ТЭ составляла 600 с. Для рентгеноструктурного анализа продуктов реакции использовался дифрактометр Smart Lab SE Rigaku (CuK α -излучение, шаг 0.02 градуса). Идентификацию фаз и количественный фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения Rigaku Integrated PDXL (версия 2.0). СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) и ЭДС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) анализы проводились на сканирующем электронном микроскопе NOVA NanoSem 650. Микроскопический и качественный ЭДС-анализы поверхностей образцов проводились в отраженных электронах, с использованием кольцевого детектора, позволяющего получить композиционный контраст на негладких поверхностях. Поверхности анода исследовались в двух состояниях: 1) с несмытыми продуктами реакции; 2) со смытыми продуктами реакции. Продукты реакции смывали слабым раствором смеси уксусной, лимонной и щавелевой кислот. Концентрация раствора подбиралась таким образом, чтобы не происходило видимого взаимодействия магния с раствором. Для минимизации эффектов зарядки электронным зондом образцы с неотмытыми продуктами реакции покрывали слоем графита толщиной ~20–30 нм в вакуумной установке JEE-420. На образцы со смытыми продуктами реакции электропроводящее покрытие не наносилось.

Таблица 1. Химический состав сплавов МА2-2 и AZ31.

	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ca
МА2-2	95.95–97.5	2-2.5	0.7-1.2	0.15-0.35	0.014	0.00042	0.0006	n/a	<ПО*
AZ31 (ASTM B90) [26]	97	3.1	0.73	0.25	0.005	0.05	n/a	0.02	0.0014

*меньше порога обнаружения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Электрохимические измерения

На рисунке 1 представлены результаты измерения равновесного потенциала коррозии сплава МА2-2 при трех концентрациях электролита — 3.5, 10 и 15 масс.% NaCl. Значение коррозионного потенциала МА2-2 при концентрации электролита 3.5 масс.% NaCl для сплава МА2-2 близко к полученному ранее для сплава AZ31 [8, 24]. При увеличении концентрации электролита от 3.5 до 15% равновесный потенциал коррозии изменяется от -1.48 до -1.55 В. Таким образом, сплав МА2-2 обладает наибольшей электрохимической активностью при концентрации электролита 15 масс.% NaCl. При этом ток коррозии увеличивается и, соответственно, несколько снижается коррозионная стойкость сплава.

Зависимости анодного потенциала и плотности тока коррозии от плотности анодного тока при трех концентрациях NaCl показаны на рисунке 1(б, в). При плотностях тока менее 60 mA/cm^2 анодные потенциалы в 3.5 масс.% электролита NaCl имеют самые низкие значения. В этом случае ток коррозии также имеет наименьшее значение. Другими словами, в 3.5 масс.% электролита NaCl, при плотностях тока менее 60 mA/cm^2 сплав МА2-2 демонстрирует наименьшую анодную (рисунок 1(б)) и коррозионную активность (рисунок 1(в)). Анодные потенциалы и токи коррозии имеют близкие значения в области больших анодных токов при всех концентрациях электролита. Во всех случаях ток коррозии не превышает 38 mA/cm^2 . В электролите NaCl с концентрацией 15 масс.% фарадеевский КПД увеличивается с 65.5% при 40 mA/cm^2 до 74% при 100 mA/cm^2 . На рисунках 1(г, д)), показаны вольтамперные характеристики и зависимости удельной мощности от плотности тока модельного магний-воздушного ТЭ. Максимальная удельная мощность 70 мВт/см^2 достигается в 15% электролите при плотности тока около 100 mA/cm^2 . При плотностях тока $80\text{--}100 \text{ mA/cm}^2$ напряжение топливного элемента с электролитом 15 масс.% NaCl на 0.4 В выше, чем с концентрацией 3.5 масс.% NaCl, а мощность больше в 1.8 раза.

Фарадеевский КПД известных анодных магниевых сплавов обычно не превышает 50–70%, а максимальный достигнутый к настоящему времени фарадеевский КПД составляет около 85% [3–5]. Результаты наших измерений показывают, что сочетание сплава МА2-2 и 15% водного раствора NaCl позволяет добиться значительного увеличения удельной мощности топливного элемента при сохранении приемлемого (более 70%) фарадеевского КПД. Таким образом достигается удельная мощность характерная для специализированным анодных сплавов. Конечно, удельная мощность для сплава МА2-2 на 20% ниже мощности, полученной для лучших образцов специализированных анодных сплавов —

$80\text{--}90 \text{ мВт/см}^2$ [10–17]. Однако, этот недостаток компенсируется доступностью и существенно более низкой стоимостью сплава, выпускаемого серийно.

Ранее авторы работы [21] исследовали влияние 15 сильных комплексообразователей на разрядные характеристики магниевого анода в водном электролите 0.5% NaCl. По их данным, сильные комплексообразователи способны эффективно активировать магниевый анод и обеспечивать более высокий анодный потенциал. Положительный эффект добавки связывают с образованием растворимых комплексов с ионами Mg^{2+} и Fe^{3+} . Уменьшение концентрации добавок в электролите приводит к повышению фарадеевской эффективности и небольшому снижению анодного потенциала. В работе [21] исследовался магний технической чистоты в сильно разбавленном солевом электролите 0.5% NaCl. Среди рассмотренных авторами [21] комплексообразующих добавок наиболее привлекательной с точки зрения эффективности и доступности является сульфосалициловая кислота — $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$.

В данной работе мы оценили влияние добавки сульфосалициловой кислоты (SSA) в 15% раствор NaCl на разрядные характеристики сплава МА2-2. Эксперименты проводились при двух концентрациях SSA — 0.003 и 0.012 М. Оказалось, что добавка SSA действительно увеличивает анодный потенциал на начальной стадии разряда (см. рисунок 2(а, в)). Этот эффект проявляется примерно до разряда 100 C/cm^2 . Однако по мере развития разряда положительный эффект исчезает и значения анодных потенциалов в электролитах с добавкой SSA и без нее принимают близкие значения. На начальной стадии разряда ток коррозии также увеличивается и коррелирует с изменением анодных потенциалов (см. рисунок 2(б, г)). Как и следовало ожидать, токи коррозии тем выше, чем выше значения анодных потенциалов.

На рисунке 3 показаны фотографии поверхностей анода после разрядов до 70 и до 120 Кл/см^2 в электролитах различного состава. Верхняя часть слоя продуктов реакции представляет собой бело-серый малоплотный пенообразный материал. Нижний, прилегающий к аноду слой, представляет собой темный, более плотный слой. После высыхания верхний слой превращается в белый порошок, который легко отделяется от анода. Нижний слой сохраняет темный цвет и может быть удален только травлением или механической обработкой поверхности анода. После разряда до 70 Кл/см^2 отчетливо видны различия в состоянии поверхности анодов, обработавших в разных электролитах. Низкоплотный бело-серый слой гидроксида на анодах, разряженных в электролит с добавками SSA, фрагментирован в большей степени. После разряда до 120 Кл/см^2 различия в состоянии поверхности анода практически незаметны.

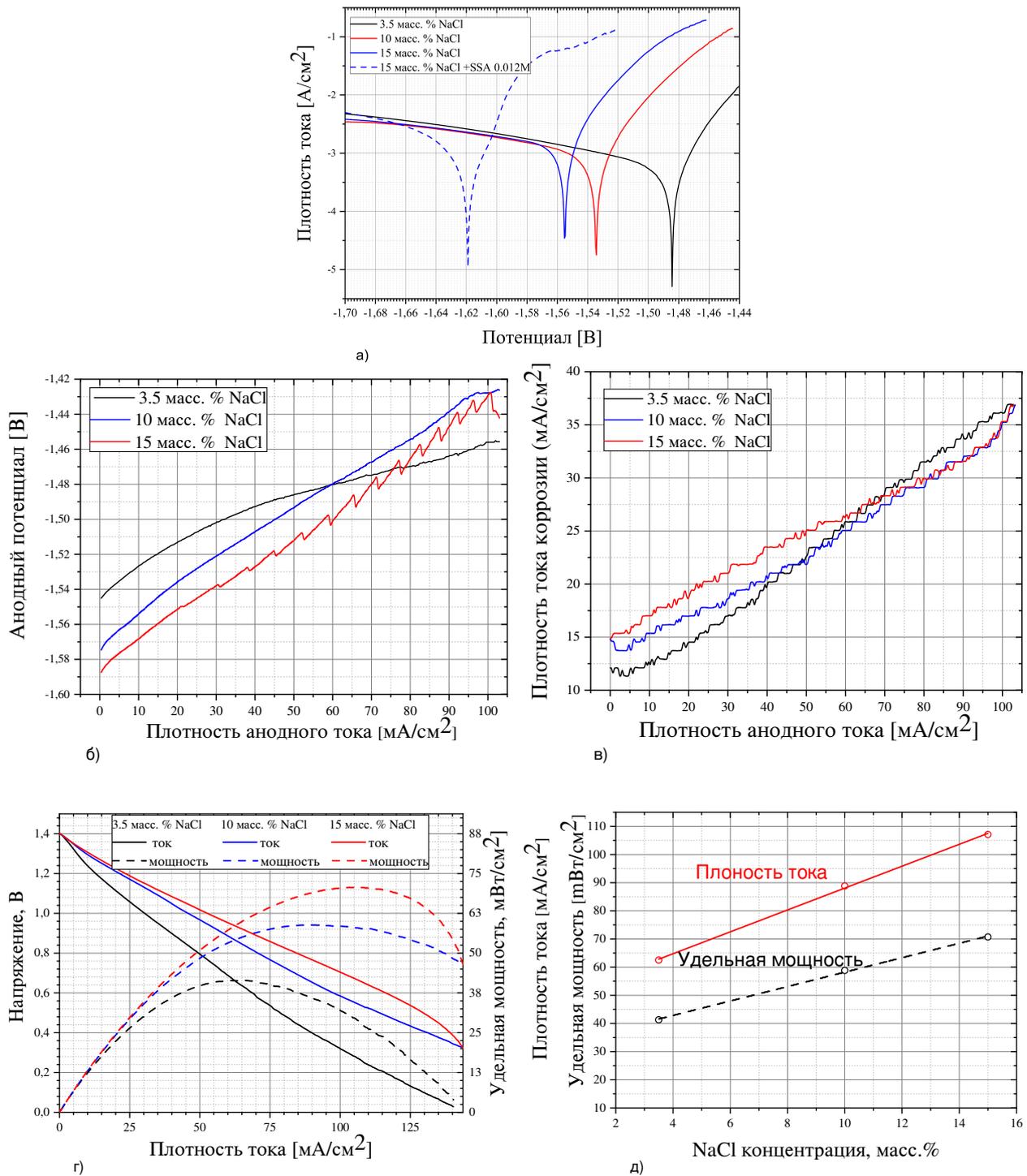


Рисунок 1. (а) — измерения равновесного потенциала коррозии сплава МА2-2 для концентраций электролита 3,5, 10, 15 масс.% NaCl и 15% NaCl + 0,012 М сульфосалициловой кислоты. (б) — зависимость анодного потенциала от плотности анодного тока; (в) — зависимость плотности тока коррозии от плотности анодного тока; (г) — вольт-амперные кривые и зависимость удельной мощности от плотности анодного тока; (д) — максимальная удельная мощность и плотность тока при максимальной удельной мощности в зависимости от концентрации электролита.

3.2. Исследования микроструктуры поверхности анодов

Влияние комплексообразующей добавки на фазовый состав и морфологию пассивирующей пленки исследовалось методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Дифракцион-

ные спектры продуктов реакции окисления сплава (пассивирующей пленки) в электролитах с добавкой SSA и без нее практически одинаковы. В основе материала две фазы — гидроксид магния Mg(OH)₂ (31%) и хлорид натрия NaCl (45%). Гидроксид магния представлен двумя модификациями — рентгеноаморфной и

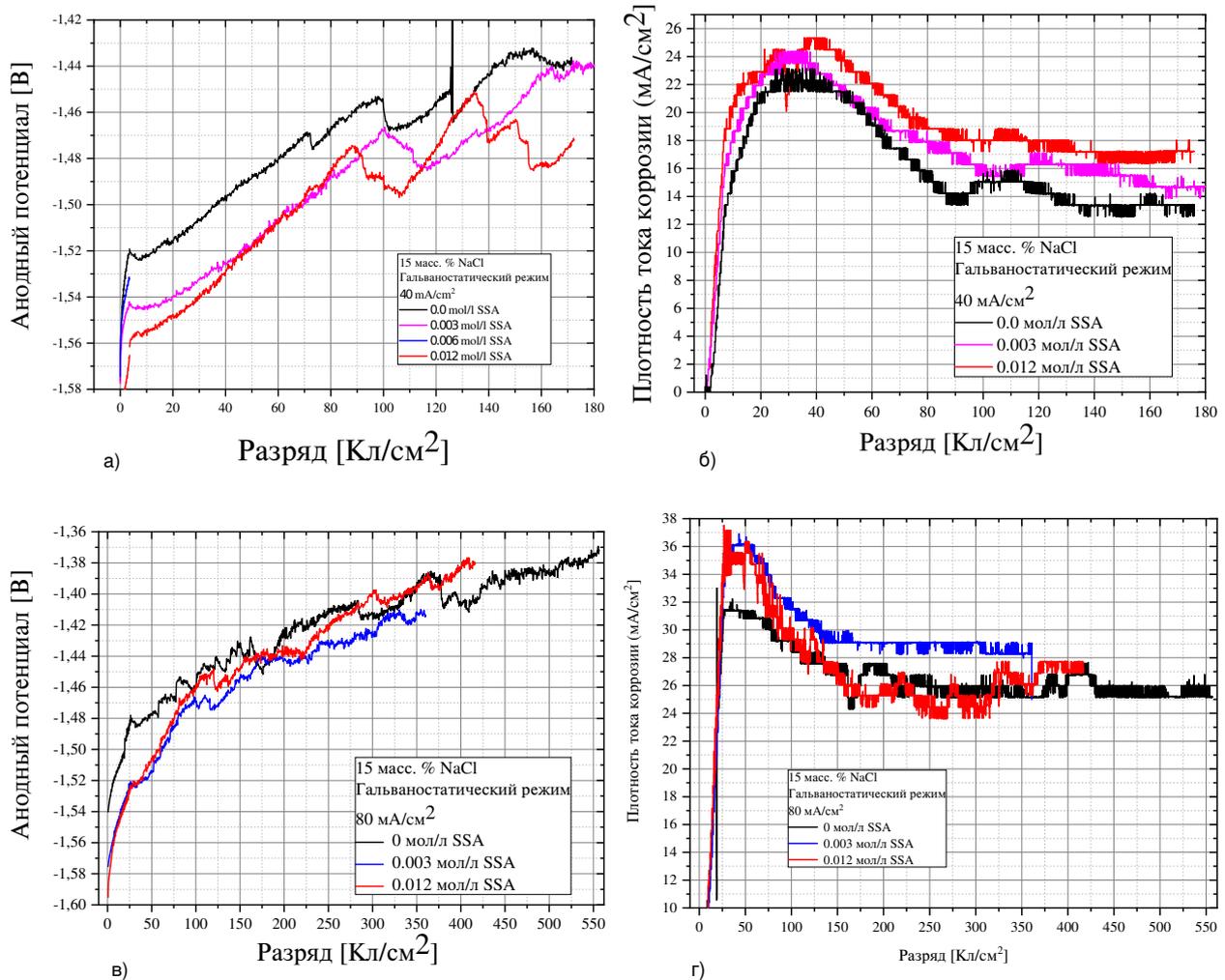


Рисунок 2. Гальваностатический разряд сплава МА2-2 при различных составах электролита. (а) — анодный потенциал при плотности анодного тока 40 мА/см²; (б) — плотность тока коррозии при плотности анодного тока 40 мА/см²; (в) — анодный потенциал при плотности анодного тока 80 мА/см²; (г) — плотность тока коррозии при плотности анодного тока 80 мА/см².

мелкодисперсной кристаллической. Рентгеноаморфная компонента дает в спектре размытые гало ($2\theta = 33\text{--}42$ градуса), см. рисунок 4. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) мелкодисперсной модификации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляет 7 нм. Хлорид натрия хорошо кристаллизуется и имеет среднюю ОКР не менее 100 нм. В состав материала также входят три фазы оксихлорида магния: $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ тетрагидрат тригидрохлорида магния (22%), гексагидрат хлорита магния $\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.5%) и $\text{Mg}_{10}\text{Cl}_2(\text{OH})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.5%). Следует подчеркнуть, что добавка 0.012 M SSA приводит к уменьшению среднего размера ОКР $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Морфология поверхности анода исследовалась после разряда до 300 Кл/см². Микрофотографии поверхностей анода представлены на рисунке 5. Морфология поверхности анода с несмытыми продуктами реакции и со смытыми продуктами реакции представлена на рисунке 5(а,б)) соответственно. Анализ изображения показывает, что обработка поверхности анода не позволяет полностью смыть продукты реакции. Однако удаление значительной части мелких частиц с поверхности анода

позволяет увидеть картину коррозии, характеризующуюся наличием сети трещин и коррозионных пор — рисунок 5(б)). ЭДС-спектр демонстрирует наличие на всех исследуемых поверхностях магния и кислорода. Следует подчеркнуть, что после анодного разряда в электролите без добавки SSA во многих поверхностных трещинах наблюдается значительно больше зон с продуктами реакции в виде ламелей (рисунок 5(в)), чем в образцах, разряженных в электролите с добавкой SSA — рисунок 5(г)). ЭДС-анализ фиксирует Mg, Cl и O в этих ламелях — рисунок 5(е)).

3.3. Влияние сульфосалициловой кислоты на разрядные характеристики Mg-воздушной батареи

Влияние сильных комплексообразователей Mg^{2+} в качестве добавок к электролитам с концентрацией NaCl 0.5–3.5 масс.% на разрядные характеристики МВБ подробно изучалось авторами [20–22, 28, 29]. Показано, что добавление Mg^{2+} -комплексообразователей (тирона, нитрилотриуксусной кислоты, сульфосалициловой кислоты и др.) в водный электролит NaCl позволяет снизить скорость переосаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхно-

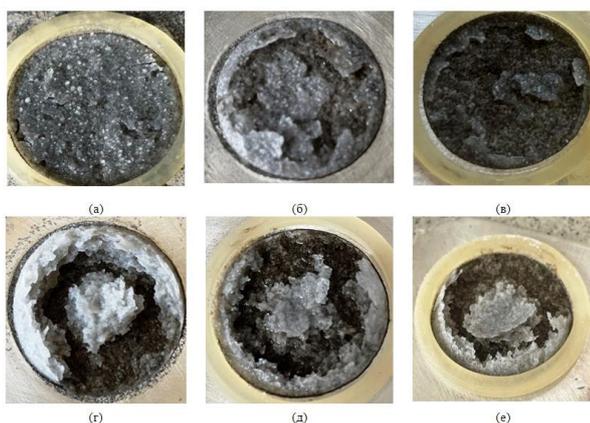


Рисунок 3. Фотографии поверхностей анода после разряда до 70 C/cm^2 (а, б, в) и 120 C/cm^2 (г, д, е) в разных электролитах. (а), (г) – 15% NaCl без SSA; (б), (д) – 15% NaCl + 0.003 М SSA; (в), (е) – 15% NaCl + 0.012 М SSA.

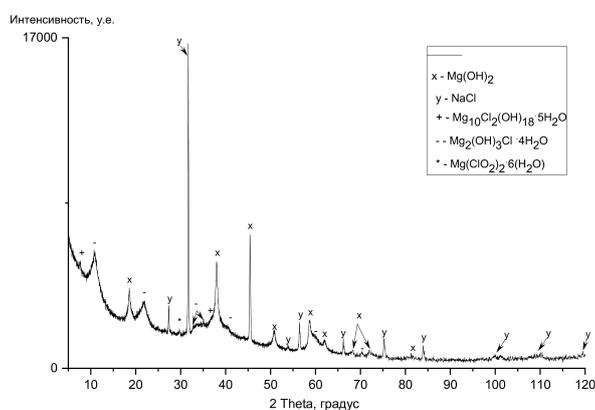


Рисунок 4. Рентгеновский спектр продуктов реакции. Диффузные гало наблюдаются между 2θ , равным 33 и 42 градусам.

сти анода, тем самым увеличивая анодный потенциал. При этом скорость коррозии возрастает. Наши эксперименты также показали, что добавка сульфосалициловой кислоты в электролит приводит к увеличению анодного потенциала, сопровождающемуся некоторым снижением фарадеевского КПД. В наших опытах это явление регистрировалось на начальной стадии разряда (см. рисунок 2(а,в)). Хорошо видно (см. рисунок 3), что на начальной стадии разряда в электролитах с добавками SSA верхняя часть гидроксидных слоев фрагментирована в большей степени. Результаты исследования морфологии поверхности анода показывают, что в электролите без добавки SSA в трещинах на поверхности анода наблюдается значительно больше зон с продуктами реакции в виде ламелей (рисунок 5 (в)), чем на поверхности анодов, разряженных в электролите с добавкой SSA (рисунок 5 (г)). ЭДС-анализ фиксирует в этих ламелях Mg, Cl и O – рисунок 5 (е). Можно предположить, что продукты реакции выпадают в электролит в виде ламелей. Эти ламели состоят из Mg(OH)_2 и оксихлорида магния. SEM-анализ показывает, что добавление SSA уменьшает количество ламелей на поверх-

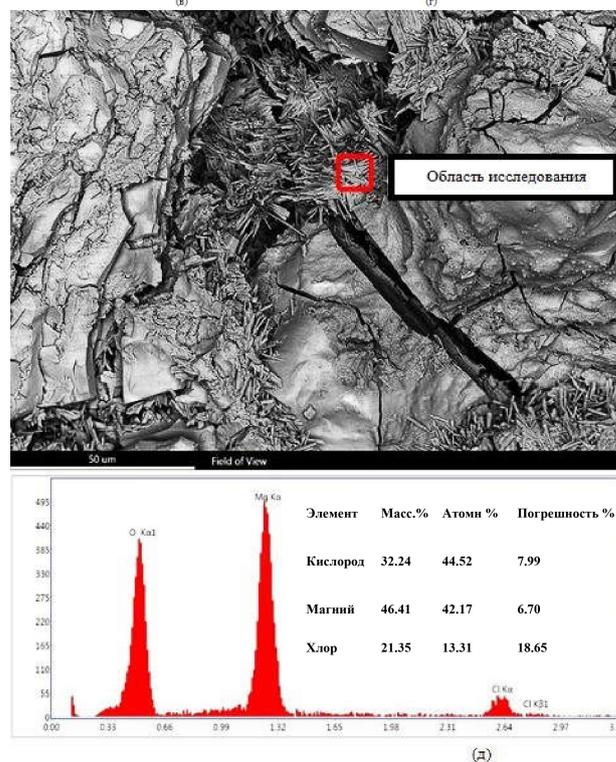
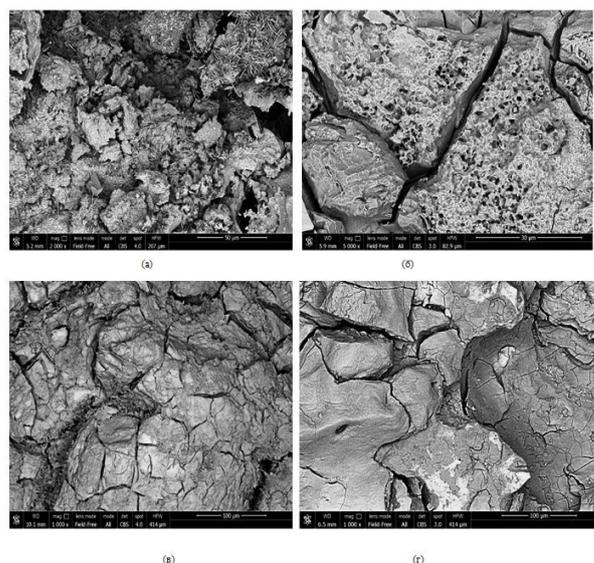


Рисунок 5. Микрофотографии поверхностей анода после разряда при 40 mA/cm^2 и контролируемом уровне pH. (а) – поверхность анода с продуктами реакции, испытание в электролите без добавки SSA; (б) – поверхность анода с частично смывтыми продуктами реакции; (в) – поверхность анода с частично смывтыми продуктами реакции, электролит без добавки SSA; (г) – поверхность анода с частично смывтыми продуктами реакции, электролит с добавкой 0.012 М SSA; (д) – ЭДС-анализ колоний ламелей в трещинах.

ности анода. Рентгенографический анализ показывает, что добавление SSA приводит к уменьшению среднего размера ОКР Mg(OH)_2 и $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, можно предположить, что наличие в электролите SSA предотвращает переосаждение продуктов реакции (образование ламелей) и замедляет рост кристаллов осадка на поверхности анода. Добавка сульфосалициловой кислоты в электролит приводит к увеличению анодного потенциала сплава на начальной стадии разряда

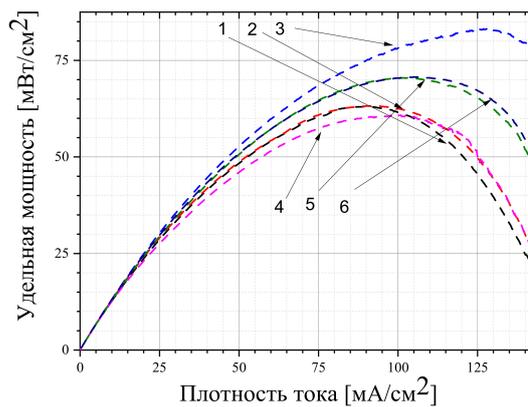
(рисунок 2(а,в)). Когда pH электролита в ходе разряда начинает возрастать, этот эффект исчезает и начинают происходить медленные колебания потенциала.

Ранее медленные колебания потенциала магниевых анодов на глубокой стадии разряда наблюдались авторами работы [28, 30]. Мы предполагаем, что колебания напряжения являются следствием периодического изменения активной площади анодов, которые происходят в процессе периодического накопления и отрыва продуктов реакции. Слой продуктов реакции периодически разрушается пузырями водорода, выделяющегося в процессе коррозии магния. Водород накапливается в полостях внутри пассивирующей пленки, а затем прорывается сквозь нее, частично обнажая поверхность анода (рисунок 3(з-е)). С увеличением толщины пассивирующей пленки увеличивается и объем областей накопления водорода. В результате частота колебаний потенциала уменьшается, а их амплитуда увеличивается.

Резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что в начале разряда добавка SSA активно взаимодействует с Mg и продуктами реакции на поверхности анода. Из-за этого пассивирующая пленка формируется медленнее, чем в чистом электролите NaCl. По мере развития разряда толщина пассивирующей пленки постепенно увеличивается. Вступая в реакцию с кислотой, пленка гидроксида нейтрализует активирующую добавку, уменьшая поступление последней на поверхность анода. Прилегающая к магнию плотная часть пассивирующей пленки перестает растворяться, анодный потенциал падает, снижается скорость коррозии. За счет уменьшения скорости выделения водорода и увеличения толщины слоя гидроксида магния изменяется скорость “самоочистки” (отделения пассивирующей пленки) анода. Процесс последовательного накопления/отделения пассивирующей пленки обуславливает медленные колебания потенциала анода. Можно было бы заключить, что добавление сульфосалициловой кислоты в электролит не приводит к улучшению разрядных характеристик воздушно-магниевого аккумулятора. Однако, нами было обнаружено, что небольшая добавка SSA влияет на исходное состояние поверхности анода, существенно уменьшая зависимость характеристик разряда от ее исходного состояния — рисунок 6(а,б)). Таким образом, добавление в электролит сульфосалициловой кислоты позволяет стабилизировать работу Mg-воздушного аккумулятора в начале разряда без дополнительной обработки поверхностей анода.

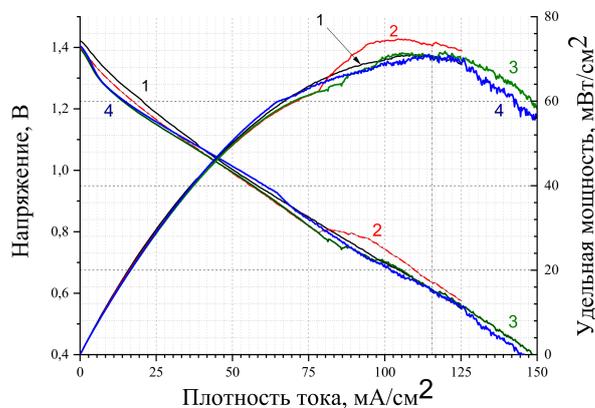
3.4. Mg-воздушная и Al-воздушная батареи

Сравним основные характеристики воздушно-алюминиевой батареи со щелочным электролитом с расчетными характеристиками Mg-воздушной батареи с анодом из сплава MA2-2 и электролитом 15% NaCl + 0.003M SSA. Для оценки характеристик МББ были использованы результаты представленных выше измерений и геометрические размеры Al-воздушной батареи. Предполагается, что магниевые аноды представляют собой пластины размером 100×200×3.7 мм. При плотности тока 80 мА/см² фарадеевский КПД сплава MA2-2 составляет 75% (рисунок 2(з)). Тогда заряд батареи с учетом полного растворения анодов составит 210 А·ч. При плотности тока разряда 80 мА/см² среднее напряжение за время полного разряда оцени-



а)

(а)



б)

(б)

Рисунок 6. Зависимость удельной мощности и напряжения от плотности тока при различном исходном состоянии анода. (а) Электролит — 15% NaCl. 1 — новый анод (отшлифован наждачной бумагой 1200); 2 — второй эксперимент с тем же анодом; 3 — третий эксперимент с тем же анодом после короткого замыкания батареи в течение 10 с; 4 — тот же анод после промывки поверхности дистиллированной водой; 5 — тот же анод, второе измерение; 6 — тот же анод, третье измерение. (б) Электролит — 15% NaCl+0.003 M SSA. 1 — новый анод; 2 — второе измерение с тем же анодом после короткого замыкания батареи в течение 10 с; 3 — третий эксперимент с тем же анодом; 4 — тот же анод после промывки поверхности дистиллированной водой.

вается в 14 В. Средняя мощность — 450 Вт. Пиковая мощность в начале разряда — 630 Вт при 16.5 В.

Для оценки расхода электролита были проведены эксперименты на модельном ТЭ с начальным межэлектродным зазором 8 мм при плотности тока 90 мА/см². В процессе разряда напряжение ТЭ постепенно уменьшалось от 0.75 до 0.6 В в течение 1.2 ч, а затем снижалось до нуля в течение 17 мин. Оценка расхода электролита к моменту начала быстрого падения напряжения дает 130 А·ч/л. В таблице 2 сравниваются характеристики воздушно-алюминиевых и магниевых-воздушных батарей.

Как и следовало ожидать, по удельным энергетическим характеристикам Mg-воздушные батареи существенно уступают своим Al-воздушным аналогам.

Таблица 2. Основные характеристики Mg-воздушной и Al-воздушной батарей.

Параметр	Al-воздушная батарея	Mg-воздушная батарея
Материал анода	Al 99.995 + 0.4 In	Mg MA2-2
Состав водного электролита	32% NaOH + 0.015% Na ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O	15% NaCl + 0.003 M C ₇ H ₆ O ₆ S · H ₂ O
Емкость, А час	580	210
Средняя мощность, кВт	1.4	0.63
Масса батареи, кг	50	57

Однако, учитывая безопасность эксплуатации и доступность расходных материалов, Mg-воздушные батареи могут в некоторых случаях успешно конкурировать с Al-воздушными и Zn-воздушными батареями. Например, при использовании в качестве стационарного аварийного источника питания или источника зарядки аккумуляторов умеренные удельные характеристики МВБ вряд ли будут иметь решающее значение.

Необходимо отметить еще одно обстоятельство, касающееся металл-воздушных батарей со щелочными (NaOH, KOH) электролитами. Содержащаяся в воздухе углекислота, попадая вместе с кислородом в активный слой газодиффузионного катода, взаимодействует с водным раствором щелочи. При этом внутри активного слоя образуются соли (Na₂CO₃, K₂CO₃). Эти соли имеют низкую растворимость и могут накапливаться на поверхности катализатора. Достигая значительных размеров (до 2–3 мм), кристаллы соли повреждают катоды, сокращая ресурс их работы. В солевом электролите карбонизация катода не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены разрядные и коррозионные характеристики промышленного магниевых сплава MA2-2 (Mg–Al–Zn) в 3.5, 10 и 15 масс.% растворе NaCl. Показано, что использование электролита с 15 масс.% NaCl позволяет почти в два раза увеличить удельную мощность батареи относительно батареи электролита с 3.5 масс.% NaCl. Использование электролитов на основе концентрированных растворов NaCl для снижения внутреннего сопротивления батареи, приводит к значительному увеличению удельной мощности батареи. Фарадеевский КПД сплава MA2-2 при плотностях тока 60–100 мА/см² оказалась более 70%. В качестве добавки к электролиту использовали сульфосалициловую кислоту — комплексообразователь Mg²⁺. Изучено влияние добавки на коррозионное сопротивление и разрядные характеристики сплава MA2-2 при плотности тока до 100 мА/см². Подобранные добавки снижают скорость образования пассивирующей пленки на поверхности анода, обеспечивая более высокую анодную активность на начальном этапе разряда. Добавление сульфосалициловой кислоты в электролит не приводит к улучшению разрядных характеристик Mg-воздушной батареи при большой глубине разряда. Вместе с тем небольшая добавка кислоты существенно снижает зависимость

разрядных характеристик батареи от исходного состояния поверхности анода. Проведено сравнение энергетических характеристик воздушно-алюминиевой батареи со щелочным электролитом и воздушно-магниевой батареи с соевым электролитом. Энергетические характеристики МВБ существенно уступают Al-воздушным аналогам. Однако экологическая безопасность МВБ, относительная дешевизна и доступность расходных материалов позволяет надеяться, что для ряда применений использование Mg-воздушных батарей будет предпочтительнее, чем их Al-воздушных и Zn-воздушных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ilyukhina A V, Kleymenov B V and Zhuk A Z 2017 *Journal of Power Sources* **342** 741–749
2. Sun Y, Liu X, Jiang Y, Li J, Ding J, Hu W and Zhong C 2019 *Journal of Materials Chemistry A* **7** 18183–18208
3. Zhang T, Tao Z and Chen J 2014 *Materials Horizons* **1** 196–206
4. Tong F, Wei S, Chen X and Gao W 2021 *Journal of Magnesium and Alloys* **9** 1861–1883
5. Chen X, Liu X, Le Q, Zhang M, Liu M and Atrens A 2021 *Journal of Materials Chemistry A* **9** 12367–12399
6. Wang N, Mu Y, Xiong W, Zhang J, Li Q and Shi Z 2018 *Corrosion Science* **144** 107–126
7. Liu X, Xue J and Liu S 2018 *Materials and Design* **160** 138–146
8. Ma Y, Li N, Li D, Zhang M and Huang X 2011 *Journal of Power Sources* **196** 2346–2350
9. Deng M, Wang L, Höche D, Lamaka S V, Jiang P, Snihirova D, Scharnagl N and Zheludkevich M L 2020 *Journal of Power Sources* **472** 228528–228539
10. Wang N, Wang R, Peng C, Peng B, Feng Y and Hu C 2014 *Electrochimica Acta* **149** 193–205
11. Feng Y, Lei G, He Y, Wang R and Wang X 2018 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **28** 2274–2286
12. Wu Y, Wang Z, Liu Y, Li G, Xie S, Yu H and Xiong H 2018 *International Journal of Electrochemical Science* **13** 10325–10338
13. Xiong H, Yu K, Yin X, Dai Y, Yan Y and Zhu H 2017 *Journal of Alloys and Compounds* **708** 652–661
14. Xiong H, Zhu H, Luo J, Yu K, Shi C, Fang H and Zhang Y 2017 *Journal of Materials Engineering and Performance* **26** 2901–2911
15. Wang N, Wang R, Feng Y, Xiong W, Zhang J and Deng M 2016 *Corrosion Science* **112** 13–24
16. Cheng S M, Cheng W L, Gu X J, Yu H, Wang Z F, Wang H X and Wang L F 2020 *Journal of Alloys and Compounds* **823** 153779–153789
17. Gu X J, Cheng W L, Cheng S M, Yu H, Wang Z F, Wang H X and Wang L F 2020 *Journal of The Electrochemical Society* **167** 020501–020512
18. Winther-Jensen B, Gaadingswe M, Macfarlane D R and Forsyth M 2008 *Electrochimica Acta* **53** 5881–5884
19. Sathyanarayana S and Munichandraiah N 1981 *Journal of Applied Electrochemistry* **11** 33–39
20. Deng M, Wang L, Vaghefinazari B, Xu W, Feiler C, Lamaka S V, Höche D, Zheludkevich M L and Snihirova D 2021 *Energy Storage Materials* **43** 238–247
21. Vaghefinazari B, Höche D, Lamaka S V, Snihirova D and Zheludkevich M L 2020 *Journal of Power Sources* **453** 227880–227891
22. Wang L, Snihirova D, Deng M, Vaghefinazari B, Lamaka S V, Höche D and Zheludkevich M L 2020 *Journal of Power*

- Sources* **460** 228106–228118
23. Li W, Li C, Zhou C, Ma H and Chen J 2006 *Angewandte Chemie – International Edition* **45** 6009–6012
 24. You X, Zhang X, Yu C, Chen Y, Li H, Hou Y, Tian L, Yang N and Xie G 2023 *Journal of Rare Earths* **41** 1418–1423
 25. Hamlen R P, Jerabek E C, Ruzzo J C and Siwek E G 1969 *Journal of The Electrochemical Society* **116** 1588–1592
 26. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6707> [date of access: 25.01.2023]
 27. Zhuk A Z, Sheindlin A E, Kleymenov B V, Shkolnikov E I and Lopatin M Y 2006 *Journal of Power Sources* **157** 641–649
 28. Li Q, Xiong W, Li H, Li Z, Yu M, Li J, Liu L, Wang L, Wang J, Yu S and Liu E 2022 *SSRN Electronic Journal* 161914–161923
 29. Lamaka S V, Vaghefinazari B, Mei D, Petrauskas R P, Höche D and Zheludkevich M L 2017 *Corrosion Science* **128** 224–240
 30. Liu X and Xue J 2019 *Energy* **189** 116314–116322