

PKTC-14



XIV

РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ

XIV

РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)
ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ТОМ 1

ТОМ 1



КАЗАНЬ

15 - 17 октября 2014

КАЗАНЬ



ОРГАНИЗАТОРЫ



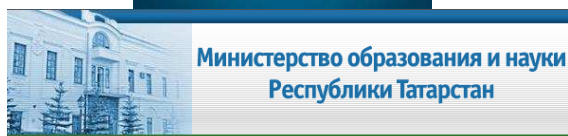
Российская академия наук



Академия наук Республики Татарстан



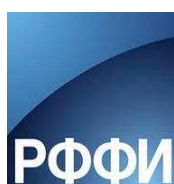
Министерство образования и науки РФ



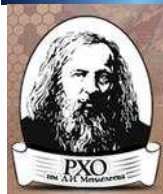
Министерство образования и науки РТ



Национальный комитет по
теплофизическим свойствам веществ
ФГБУН «Объединенный институт
высоких температур РАН»



Российский фонд фундаментальных
исследований (РФФИ)



Общественная организация
«Республиканское химическое
общество им. Д.И. Менделеева
Татарстана»



Технопарк промышленных технологий
«Инновационно-технологический
центр «КНИАТ»



ФГАОУ ВПО «Московский физико-
технический институт
(государственный университет)»



ФГБОУ ВПО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ



**XIV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)
ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ
(РКТС- 14)**

**МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
в 2-х томах**

ТОМ 1

Пленарные и устные доклады

15 – 17 октября 2014 года

**ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»**

г. Казань

УДК 544.33(06)
ББК 24.532я431(2)
Р 76

Редакционная коллегия:

Дьяконов Г.С. – ректор ФГБОУ ВПО «КНИТУ», председатель
Аляев В.А. – проректор по ЭИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Клинов А.В. – заведующий кафедрой ПАХТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Гумеров Ф.М. – заведующий кафедрой ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Максудов Р.Н. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Габитов Ф.Р. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Зарипов З.И. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Сабирзянов А.Н. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Минибаева Л.Р. – доцент кафедры ПАХТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Р 76 Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС- 14): в 2 т. – Казань: Изд-во «Отечество», 2014.

ISBN 978-5-9222-0895-6

Т.1: Пленарные и устные доклады. – 2014. – 448 с.

ISBN 978-5-9222-0896-3

Содержит материалы пленарных и устных докладов XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС- 14).

Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (РКТС) является одним из четырех основных титульных теплофизических форумов, проводимых в мире, в число которых входят: Европейская конференция по теплофизическим свойствам; Азиатская конференция по теплофизическим свойствам и Симпозиум по теплофизическим свойствам, проводимый в США. Предыдущие конференции РКТС проводились в городах России и странах СНГ.

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

УДК 544.33(06)
ББК 24.532я431(2)

ISBN 978-5-9222-0896-3 (т.1)
ISBN 978-5-9222-0895-6

© ООО ПК «Астор и Я», 2014
© Изд-во «Отечество», 2014

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ

Сон Э.Е. чл.-корр. РАН, ОИВТ РАН

ОРГКОМИТЕТ

Председатель:

Дьяконов Г.С. д.х.н., КНИТУ

Заместители председателя:

Клинов А.В. д.т.н., КНИТУ

Кобзев Г.А. д.ф.-м.н., ОИВТ РАН

Ученый секретарь:

Мухаметзянова А.Г. д.т.н., КНИТУ

Члены оргкомитета:

Абдуллин А.Л. д.т.н., АН РТ
Арнольдов М.Н. д.т.н., ГНЦ РФ – ФЭИ
Асмолов В.Г. д.т.н., Росэнергоатом
Байдаков В.Г. д.ф.-м.н., ИТ УрО РАН
Баскевич П.П. руководитель ИТЦ КНИАТ
Богатырев А.Ф. д.ф.-м.н., НИУ МЭИ (г. Смоленск)
Габитов Ф.Р. д.т.н., КНИТУ
Гельчинский Б.Р. д.ф.-м.н., ИМЕТ УрО РАН
Григорьев Б.А. чл.-корр. РАН, ОЭММПУ РАН
Гумеров Ф.М. д.т.н., КНИТУ
Канель Г.И. чл.-корр. РАН, ОИВТ РАН
Кириллин А.В. д.ф.-м.н., ОИВТ РАН
Ломоносов И.В. д.ф.-м.н., ИПХФ РАН
Салахов М.Х. д.ф.-м.н., АН РТ
Матизен Э.В. д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН
Мищенко С.В. д.т.н., ТГТУ
Норман Г.Э. д.ф.-м.н., ОИВТ РАН
Очков В.Ф. д.т.н., НИУ МЭИ
Походун А.И. д.т.н., ВНИИМ
Станкус С.В. д.ф.-м.н., ИТ СО РАН
Сычев В.В. д.т.н., НИУ МЭИ
Хоконов Х.Б. д.ф.-м.н., ВПО КБГУ
Цветков О.Б. д.т.н., СПбНИУ ИТМО
Шейндлин М.А. д.ф.-м.н., ОИВТ РАН

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

Ashcroft N.W. Professor Cornell University (New York)
Жданок С.А. академик НАН Беларуси
Прохоренко С.В. д.т.н., Национальный университета «Львовская политехника»
(Украина)
Хасаншин Т.С. д.т.н., Могилевский государственный университет
продовольствия (Беларусь)
Якуб Е.С. д.ф.-м.н., Одесский национальный экономический университет
(Украина)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Сон Э.Е. чл.-корр. РАН, ОИВТ РАН
Дьяконов Г.С. д.х.н., КНИТУ

Ученый секретарь:

Минибаева Л.Р. к.т.н., КНИТУ

Члены программного комитета:

Алчагиров Б.Б. д.ф.-м.н., КБГУ
Байдаков В.Г. д.ф.-м.н., ИТ УрО РАН
Воробьев В.С. д.ф.-м.н., ОИВТ РАН
Гельчинский Б.Р. д.ф.-м.н., ИМЕТ УрО РАН
Дьяконов С.Г. д.т.н., КНИТУ
Зарипов З.И. д.т.н., КНИТУ
Ивлиев А.Д. д.ф.-м.н., РГППУ
Иосилевский И.Л. д.ф.-м.н., ОИВТ РАН
Кобзев Г.А. д.ф.-м.н., ОИВТ РАН
Мартынец В.Г. д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН
Неручев Ю.А. д.ф.-м.н., КГУ (г. Курск)
Палчаев Д.К. д.ф.-м.н., ДГУ
Панфилович К.Б. д.т.н., КНИТУ
Петров В.А. д.т.н., МГТУ МИРЭА
Рошупкин В.В. д.т.н., ИМЕТ РАН
Рудяк В.Я. д.ф.-м.н., НГАСУ (Сибстрин)
Фокин Л.Р. д.т.н., ОИВТ РАН

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Абдуллин И.Ш. д.т.н., КНИТУ

Члены локального комитета:

Абдулкашапова Ф.А. к.т.н., КНИТУ
Аляев В.А. д.т.н., КНИТУ
Бурмистров А.В. д.т.н., КНИТУ
Дресвянников А.Ф. д.х.н., КНИТУ
Захарова Л.Г. к.х.н., КНИТУ
Зиятдинова Ю.Н. к.пед.н., КНИТУ
Копьева Т.И. КНИТУ
Максудов Р.Н. д.т.н., КНИТУ
Малыгин А.В. к.т.н., КНИТУ
Поникаров С.И. д.т.н., КНИТУ
Сабирзянов А.Н. д.т.н., КНИТУ
Сагбиев И.Р. д.т.н., КНИТУ

XIV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
15 – 17 октября 2014 г., г. Казань

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**A GLOBAL INFORMATION- EXPERT- SYSTEM FOR THERMOPHYSICAL
PROPERTIES. TRC/NIST THERMOPHYSICAL DATABASE. CONTRIBUTION OF THE
RUSSIAN PUBLICATIONS AND ESTIMATING THEIR QUALITY**

Abdulagatov I.M.^{1,2}

¹*Geothermal Research Institute of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of
Sciences, Makhachkala, Dagestan, Russia.*

²*Present address: National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, U.S.A.
E-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov*

Production of research thermophysical data is growing about 7 % annually, doubling every 10 years. Poor quality data are leading to mistakes in equipment selection, wrong or not efficient design of the technological equipment (technological application problems), new processes simulating and discovering problems (scientific application problems), and poor regulatory decisions [1]. The traditional journal's peer-review process takes very limited time which is not enough to thorough evaluate all new experimental data and correctly estimate their quality. According to results of a 10- year collaboration between the National Institute of Standards and Technology (NIST) and five key thermophysical journals (Int. J. Thermophysics; Fluid Phase Equilibria; J. Chemical Thermodynamics; J. Chem. Eng. Data, and ThermochimicaActa), conventional journal's peer review process is not enough to ensure reported data quality. Approximately 10-15% of all published articles include typographical errors in the tables of experimental data. Problems: number transposition ("normal" typos); unit errors; component switch for mixtures; wrong compound; erroneous column duplication in tables; and hidden errors (calibration errors); poorly defined variables/constraints; failure to report experimental data; nonsensical uncertainty estimates relative to data scatter. About 30 % of manuscripts submitted to the key thermophysical journals contained erroneous according to a report by NIST and the collaborating journals [1]. Also 20% of all submitted articles have serious problems in the tables of experimental data. After we check and repair data with author cooperation, 30% of the articles are rejected. Rapid development of new chemical processes, compound types, and measurement efficiencies, plus greater globalization of scientific research, has overwhelmed the slow and labor-intensive traditional methods of critical data evaluation, and has created the environment in which a dynamic and responsive approach is essential.

Global Information- Expert- System (GIES) developed at NIST/TRC provides critically evaluated thermophysical property data to users worldwide. GIES includes collection of experimental data from the literature from 5 key International journals mentioned above and from Russian and Chinese journals, validation, critical evaluation, and dissemination. A NIST/TRC GIES is the first full-scale software implementation of the concept of dynamic data evaluation for thermophysical properties [2-8]. The GIES includes:

- (1) Software tools for mass-scale data capture, Guided Data Capture (GDC) software (for collection of data from the literature);
- (2) Comprehensive Data Storage Facility SOURCE Data Archival System;
- (3) Data Entry Facility;
- (4) Software Expert Systems, Thermodynamic Data Engine (TDE) software (for critical evaluation of the data, quality assessments);
- (5) Data Communications Standard, Thermo ML (Store and Exchange Thermophysical Data);
- (6) Data Reader Software, Thermo ML Opener into Microsoft Excel;
- (7) Web Communication Portal, NIST Web-Oracle infrastructure.

The Thermo Data Engine (TDE) software expert software is the core component in implementation of the concept of GIES in Science for the field of thermodynamics. The main goal of the GIES is providing critically evaluated thermophysical property data (boiling, melting, and critical points data; density; vapor-pressure; sublimation pressure; heat capacity; enthalpy; speed of

sound; solubility; VLE; LLE; SLE; surface tension; viscosity; thermal conductivity; chemical reaction data; *etc.*) of fluids and fluid mixtures (binary and ternary) for use by industry, academia, and other government agencies for: (1) chemical technology process development and optimization; (2) fundamental research into molecular properties; (3) estimation quality of published thermophysical data; (4) regulatory decisions. Implementation requires the combination of large electronic thermophysical databases, storing essentially all relevant experimental information known to date with metadata and uncertainties, with expert-system software, designed to automatically generate recommended property values based on available experimental and predicted data. This combination of tools allows production of critically evaluated data on demand.

Initially TDE was focused on thermodynamic property data evaluation for pure fluids. Later versions TDE has included on-demand generation equation of state (EOS), dynamic update of local data resources based on the TRC-SOURCE data storage system, support for binary mixtures, including VLE data, and chemical reaction properties. The most recent version [9] included experimental planning support features and a product design tool for identification of compounds with specific properties [2]. Also included were advanced consistency tests for automated quality assessment for vapor-liquid equilibrium data sets [2]. TDE is used in a broad variety of applications, including: (1) product and process design; (2) data product development; (3) data quality assurance; and (4) validation of new experimental data in advance of publication. Recent additions include a vapor-liquid equilibrium (VLE) data modeling test for assessment of mixtures, involving supercritical components, that complements consistency tests implemented previously for low-pressure/subcritical VLE data, as well as addition of the NIST-KT-UNIFAC group-contribution prediction method for VLE data with automatic decomposition of molecular structures into KT-UNIFAC groups and subgroups. TDE was extended to critical evaluation of thermodynamic properties of ternary mixtures through on-demand dynamic evaluation of the properties of the binary subsystems. The methodological bases of the GIES developed at NIST/TRC, although initially was focused on the field of thermophysics, can be applied to other scientific areas and engineering.

Contribution of the Russian Publications and Estimating Their Quality

NIST/TRC DataBase includes collection of experimental thermophysical data from the Russian literature from 30 academic peer reviewing journals (High Temperature; Russian J. Phys. Chem.; Russian J. Appl. Chem.; Inzh. Fiz. Zhurnal; Izv. Vuzov, ser. Neft& Gas; Russian J. Nonorganic Chem.; Dok. Acad. Nauk; Geochemistry; J. Exp. Theor. Phys.; Ukr. Phys. J.; *etc.*). NIST/TRC data entry (GDC) and data quality (TDE) check facilities have been implemented for Russian publications covering the period from 1930 to 2013.

Statistics of the Russian Articles in the NIST/TRC DataBase by Journals (Russian): 1. High temperature -272 articles; J. Phys. Chem. -1943; J. Appl. Chem.-1388; Inzh. Fiz. Zhurnal-251; Izv. Vuzov, ser. Neft& Gas-372; J. Nonorganic Chemistry-319; Dok. Acad. Nauk-430; Geochemistry-13; J. Exp. Theor. Phys.-67; Ukr. Phys. J.-94. In total 5249 Russian articles in the NIST/TRC DataBase.

Statistics by data points for pure fluids, binary and ternary mixtures: Total compound-2488; Total pure component data points – 116134; Total binary data points-115471; Total ternary data points-40918; and Reaction data points-941. In total Russian contribution to the NIST/TRC DataBase is 273464 data points.

Statistics of the data points by year (from 1930 to 2013): (1930-1950)- **5831**; (1951-1961)- **25357**; (1962-1972)-**69507**; (1973-1983)-**78844**; (1984-1994)-**61929**; (1995-2005)-**24364**; and (2006-2013)-**8640**.

Total: 5250 articles (High Temperature-273, J. Phys. Chem.-1943, J. Appl. Chem.-1388, Inzh. Fiz. Zh.-251, Izv. Vuzov, ser. Neft& Gas-372, J. Nonorg. Chem.-319, Dok. AN-430, Uk. Fiz. Zh.-94, J. Exp. Theor. Phys.-67, and Geochem.-13); 273 346 data points (116134 for pure fluids, 115471 for binary mixtures, 272523 for ternary, and 941 for reaction data).

TDE quality test found that about (35-40) % of all Russian published articles include typographical errors in the tables of experimental data and have serious problems in the presentation of experimental data.

Acknowledgment

The author thanks the Applied Chemicals and Materials Division at the National Institute of Standards and Technology for the opportunity to work as a Guest Researcher at NIST during the course of this research. I would like also express my appreciation to all TRC staff (Dr. Frenkel, Dr. Chirico, Dr. Diky, Dr. Magee, Dr. Kroenlein, Dr. Kazakov, and Dr. Muzny) for their valuable help during my work at TRC/NIST.

REFERENCES

- 1.R.D. Chirico, M. Frenkel, J.W. Magee, V. Diky, Ch.D. Muzny, A.F. Kazakov, K. Kroenlein, I. Abdulagatov, G.R. Hardin, W.E. Acree, Jr.,J. F. Brenneke, P.L. Brown, P.T. Cummings, Th.W. de Loos, D.G. Friend, A.R.H. Goodwin, Lee D. Hansen, W,M. Haynes, N. Koga, A.M. Kenneth N. Marsh, P.M. Mathias, C. McCabe, J.P. O'Connell, A. Pádua, V.R. Ch.Schick, J. P. M. Trusler, S. Vyazovkin, R.D. Weir, J.Wu., *J. Chem. Eng. Data.* **58** (2013) 2699.
- 2.V. Diky, R.D. Chirico, A.F. Kazakov, Ch.D. Muzny, J.W. Magee, I.M. Abdulagatov, J.Won Kang, K.Kroenlein, M.Frenkel. *J. Chem. Inf. Modeling.* **51** (2011) 181.
3. V. Diky, R. D. Chirico, Ch.D. Muzny, A.F. Kazakov, K. Kroenlein, J.W. Magee, I. Abdulagatov,J.W. Kang, M. Frenkel.*J. Chem. Inf. Modeling.* **52** (2012) 260.
4. Jeong Won Kang, V. Diky, R.D. Chirico, J.W. Magee, Ch.D. Muzny, I.M. Abdulagatov, A.F. Kazakov, M. Frenkel. *Fluid Phase Equilib.* **309** (2011) 68.
5. A. F. Kazakov, MuznyCh.D., Kroenlein K.G., Diky V., Chirico R.D., Magee J.W., Abdulagatov I.M., M. Frenkel. *Int. J. Thermophys.* **33** (2012) 22.
- 6.V. Diky, R. D. Chirico, Ch.D. Muzny, A.F. Kazakov, K. Kroenlein, J.W. Magee, I. Abdulagatov, C.A. Diaz-Tovar, J.W. Kang, R. Gani, M. Frenkel. *J. Chem. Inf. Mod.* **53** (2013) 249.
7. Jeong Won Kang, V. Diky, R. D. Chirico, J. W. Magee, Ch. D. Muzny, I.M. Abdulagatov, A. F. Kazakov, M. Frenkel. *J. Chem. Eng. Data.* **55** (2010) 3631.
8. V. Diky, R.D. Chirico, Ch.D. Muzny, A.F. Kazakov, K. Kroenlein, J.W. Magee, I. Abdulagatov, and M. Frenkel. *J. Chem. Inf. Mod.* **53** (2013) 3418.
9. M. Frenkel, R.D. Chirico, V. Diky, Ch.D. Muzny, A.F. Kazakov, J.W. Magee, I. Abdulagatov, J.W. Kang, *NIST Thermo Data Engine, NIST Standard Reference Data Base 103b –Pure Compounds, Binary Mixtures, and Chemical Reactions, version 5.0; Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2010.*

THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND PHASE TRANSITIONS IN PLASMAS

Ebeling W.

Humboldt University Berlin, Institute of Physics.

E-mail: ebeling@physik.hu-berlin.de; werner_ebeling@web.de

First we give with a survey of the basic theory of ionization equilibria which is fundamental for

nearly all thermophysical properties of plasmas. Starting with the fundamental ideas of Eggert, Saha, Planck, Brillouin and Larkin we proceed to recent exact results of quantum statistics. We analyze the contributions of bound and scattering states, analyze divergencies and compensation effects and show how Saha-type equations and partition functions can be derived. Further we discuss several analytical and numerical methods to proceed to higher densities. Problems connected with numerical procedures for estimating ionization equilibria and thermodynamic functions as solving Saha equations or minimizing the free energy are discussed. Next we discuss the problem of thermodynamic stability for the simplest plasmas like hydrogen, alkali plasmas, helium and noble gas plasmas. Plasma phase transitions in dense plasmas at high pressures and mediate temperatures are analyzed in comparison to recent experimental findings. Further we discuss transitions to metal-like states in hydrogen etc. at low temperatures and very high pressures.

REFERENCES

1. W.Ebeling, A.Förster, V.E.Fortov, V.K. Gryaznov, A.Ya. Polishchuk. *Thermophysical properties of hot dense plasma*, Teubner Stuttgart-Leipzig. 1991. Extended Russian Version, R&C Dynamics. Moskva-Ishevsk, 2007.
2. W. Ebeling, W.D. Kraeft, D. Kremp: *Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids*, Akademie-Verlag Berlin. 1976. Extended Russ. Translation MIR Publ., Moscow, 1979.

THE THERMAL CONDUCTIVITY OF LIGHT HYDROCARBONS IN THE SUPERCRITICAL REGION

Bernard Le Neindre¹, Yves Garrabos², Gumerov F.M.³

¹ *Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, (UPR 3407), F-93430, Villetaneuse, France.*

E-mail: bernard.leneindre@lspm.cnrs.fr.

² *ICMCB-CNRS UPR 9048, Université Bordeaux I, 87 Av du Dr A. Schweitzer, F 33608 PESSAC Cedex, France. E-mail: garrabos@icmcb-bordeaux.cnrs.fr*

³ *Kazan National Research Technological University, 68 K. Marx Street, Kazan, 420015, Tatarstan, Russia. E-mail: gum@kstu.ru*

ABSTRACT

The thermal conductivity of propane, pentane and hexane, in the supercritical domain, is measured in a coaxial cylinder cell operating in steady state conditions. A phenomenological equation was used to analyze the critical enhancement of the thermal conductivity of these hydrocarbons, from their critical temperature T_c to a temperature T_f where the density fluctuations are negligible, and in a large range of densities. For these hydrocarbons the estimated deviations between experimental and calculated data are less than $\pm 5\%$. This equation was generalized to calculate the supercritical behavior of the thermal conductivity of other light hydrocarbons.

INTRODUCTION

Recently there was a renew interest for supercritical fluids in science and industry due to their versatile potential for application. The applications for supercritical fluids range from extraction, particle formation, reactions, cleaning to dyeing. Knowing the thermal conductivity of SCFs is essential in the design of process equipment such as heat exchangers for the recovery of thermal energy in SCF extraction or fractionation processes. Introduced in 1936, a process for the refinement of lubricating oils used propane as solvent of choice. This process was operated in the

vicinity of subcritical propane. In 1946, the Sorexol process was introduced for the purification of vegetable oil (to produce triglycerides) and fish oil (to produce vitamin A). Supercritical propane was used as solvent. As refining technology in the petrochemical industry, supercritical pentane was used since 1976 in the ROSE process (Residuum Oil Supercritical Extraction) to extract low molecular weight components. The ROSE process is a very efficient solvent-extraction option for recovering higher value products from residuum. ROSE units yield de-asphalted oils that are excellent feed-stocks for fluid catalytic crackers and hydrocrackers, as well as recover resins and asphaltens that have a variety of uses.

EXPERIMENTAL RESULTS

Several measurements of the thermal conductivity of light hydrocarbons in the supercritical region have been carried out in various laboratories. Some of them are reported in Table 1. NIST Standard Database 23, REFPROP Version 7 was used to calculate the density ρ (with accuracy of the order of $\pm 0.2\%$) and other thermodynamic properties [11].

Table 1. Range of Measurements and Thermodynamic Constants of Hydrocarbons

Fluids	Temperature range, K	Pressure range, MPa	T _c , K	P _c , MPa	ρ_c , kg.m ⁻³	Authors
Methane	110 - 310	0.3 - 70	190,56	4,5992 x 10 ⁶	162,66	[1]
Ethylene	283 - 581	1 - 100	282,35	5,0418 x 10 ⁶	214,20	[2]
Ethane	308 - 365	1 - 28	305,33	4,8718 x 10 ⁶	207,00	[3]
Ethane	305 - 333	1.946 - 18.274				[4]
Propane	85 - 600	0.1 - 70	369,83	4,2477 x 10 ⁶	220,00	[5]
Propane	370 - 381	0.1 - 15				[6]
Butane	298 - 600	0.1 - 70	425,13	3,7960 x 10 ⁶	228,00	[7]
Isobutane	300 - 630	1 - 100	407,81	3,6290 x 10 ⁶	225,50	[8]
Pentane	470 - 526	0.1 - 30	469,70	3,3700 x 10 ⁶	232,00	[9]
Hexane	508 - 595	0.1 30	507,82	3,0340 x 10 ⁶	233,18	[10]

CORRELATIONS

We make an analysis of the data based on the residual concept, for which the thermal conductivity is represented as a sum of three contributions

$$\lambda(T, \rho) = \lambda_{00}(T) + \delta\lambda(\rho) + \Delta\lambda_c(T, \rho), \quad (1)$$

where $\lambda_{00}(T)$ is the dilute-gas thermal conductivity for the zero density limit, which is dependent only on the temperature, $\delta\lambda(\rho)$ is the residual thermal conductivity, which is dependent only of the density, and $\Delta\lambda_c(T, \rho)$ is the thermal conductivity critical enhancement approaching the liquid-gas critical point, which depends on both density and temperature. This representation allows the theoretically based analysis of each contribution to be considered separately.

CRITICAL ENHANCEMENT

The analysis of the thermal conductivity hydrocarbons in the critical region was carried out in terms of the effective values of the critical exponents, using a similar approach of the crossover modelling initially proposed by Luettmmer-Strathmann and Sengers¹² to describe the singular

behaviour of the thermal diffusivity $D_T = \frac{\lambda}{\rho C_p}$, where C_p is the isobaric specific heat. The above

separation of the thermal conductivity into critical and background contributions implies a corresponding separation of the thermal diffusivity D_T into a background contribution and a critical contribution

$$D_T = D_b + \Delta D_c = \frac{\lambda_b}{\rho C_p} + \frac{\Delta \lambda_c}{\rho C_p}, \quad (2)$$

The mode coupling of critical dynamics theory predicts that ΔD_c of a critical pure fluid in the hydrodynamic limit can be written asymptotically near its critical point as

$$\Delta D_c = R_D \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi}, \quad (3)$$

where η is the shear viscosity, ξ is the long range correlation length of the density fluctuations, and $R_D \approx 1.05$ is a universal amplitude combination [13], [14].

CRITICAL ENHANCEMENT ALONG THE CRITICAL ISOCHORE

Along the critical isochore, $\Delta \lambda_c(T, \rho_c)$, can be also rewritten following the approximated form [15].

$$\Delta \lambda_c^c = R_D \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \rho C_p^c, \quad (4)$$

where

$$C_p^c = C_p - C_v = \left(\frac{T}{\rho} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2 \kappa_T \quad (5)$$

On the other hand, it was found along the critical isochore over an extended temperature range of any pure fluid [16], that the rescaled isothermal compressibility $\chi_T^* = \kappa_T p_c Z_c$, lies on a single curve when it is plotted as a function of the rescaled temperature $\tau = Y_c t$, where $t = \frac{T - T_c}{T_c}$;

$Z_c = \frac{p_c M}{RT_c \rho_c}$; $Y_c = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho_c, T_c} \left(\frac{T_c}{p_c} \right) \right] - 1$; and $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho_c, T_c}$ is the slope of the vapour pressure curve at the critical point. $\kappa_T^* = \kappa_T p_c$ is the usual reduced form of the isothermal compressibility. A similar

analysis [16] has also shown that the rescaled correlation length $\zeta^* = \zeta/a$, where $a = \left(\frac{k_B T_c}{p_c} \right)^{1/3}$ is a

single function of τ . Consequently, the rescaled quantity $R_c^* = \frac{R_D}{6\pi} \frac{\chi_T^*}{\zeta^*} = \frac{\Delta \lambda_c^c \eta}{k_B (T (\partial p / \partial T)_{\rho_c})^2} p_c Z_c a$

should be also a single function of τ

The fit of the complete data set by an effective pure power law with adjustable exponent and adjustable amplitude gives for propane $R_c^* = 0.01676686\tau^{-0.61}$; for pentane $R_c^* = 0.016221\tau^{-0.6336}$; for hexane $R_c^* = 0.0168456\tau^{-0.608}$.

An alternative empirical approach consists to explicit directly the effective pure power laws that are only valid in this restricted temperature range. We have thus rewritten eq.4 as follows

$$\Delta \lambda_c^c = R_{D,eff} \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \rho_c (C_p - C_v) \quad (6)$$

In eq. 6 we have introduced an effective amplitude term $R_{D,eff}$ to account for the effective values of the exponents that describe the observed temperature behaviour of η and ξ along the critical isochore. The quantities η , $C_p - C_v$, are calculated from NIST tables, and the correlation length by the leading Ising power law $\xi = \xi_0 t^{-0.63}$. The prefactor term $R_{D,eff}$ was represented by a power law, and we calculate for propane $R_{D,eff} = 0.560553 t^{-0.19155}$; for pentane $R_{D,eff} = 0.51885 t^{-0.236}$; for hexane

$R_{D,eff} = 0.489219 t^{-0.28}$. Introducing all these previous singular behaviors in eq. 6, the phenomenological power law equation of the critical enhancement of the thermal conductivity can be recalculated along the critical isochore.

CRITICAL ENHANCEMENT IN THE SUPERCRITICAL DOMAIN

In order to calculate $\Delta\lambda_c$ outside the critical isochore, we have then generalized eq.6as

$$\Delta\lambda_c(t, \Delta\rho^*) = R_{D,eff}(t, \Delta\rho^*) \frac{k_B T}{6\pi\eta(T, \rho)\xi(t, \Delta\rho^*)} \rho [C_p(T, \rho) - C_v(T, \rho)] \quad (7)$$

where the temperature and density dependences of the correlation length and the amplitude term $R_{D,eff}(t, \Delta\rho^*)$, are accounted for introducing the reduced quantity t of eq. 6 and the reduced density $\Delta\rho^* = (\rho - \rho_c) / \rho_c$. The values of $C_p(T, \rho)$, $C_v(T, \rho)$ and $\eta(T, \rho)$ are calculated from the NIST tabulated data. The value of the correlation length $\xi(t, \Delta\rho^*)$ is adjusted to the theoretical value $\xi(t) = \xi_0 t^{-0.63}$. The functional form of $R_{D,eff}(t, \Delta\rho^*)$ was written as the product of two main contributions, $R_{D,eff}(t, \Delta\rho^*) = R_{D,eff}(t) \cdot R_{D,eff}(\Delta\rho^*)$ separating then the respective temperature and density contributions.

ESTIMATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY

We used the theoretical value $R_c^* = 0.01676686\tau^{-0.61}$ to estimate the thermal conductivity along the critical isochore, and in order to check the validity and the accuracy of the estimation, the calculated values are compared to the experimental data reported in the literature. In the whole supercritical domain the thermal conductivity is calculated using the prefactor $R_{D,eff}(\Delta\rho^*)$ as an empirical function in order to characterize the extend density range measured $R_{D,eff}(\Delta\rho^*) = 1/(1 + \Gamma \Delta\rho^2)$. The term Γ is assumed to be a constant.

REFERENCES

1. H. M. Roder. *Int. J. Thermophys.* **6** (1985) 119.
2. B. Le Neindre et al. (under press)
3. P. Desmaret, R. Tufeu. *Int. J Thermophys.* **8** (1987) 293
4. R. Mostert. PhD Thesis, University of Amsterdam (1991)
5. K. N. Marsh, R. A; Perkins, M. L. V. Ramires. *J.Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 932.
6. B. Le Neindre, Y. Garrabos, M. Nikravech. Accepted in *J Chem. Eng. Data* (2014)
7. C. A. Nieto de Castro, R. Tufeu, B. Le Neindre, *Int. J Thermophys.* **4** (1983) 1.
8. J. C. Nieuwoudt, B. Le Neindre, R. Tufeu, J.V. Sengers. *J Chem. Eng. Data*, **32** (1987) 1
9. B. Le Neindre, Y. Garrabos, F. Volve, F. Gumerov. To be publish in *Fluid Phase Equilibria*.
10. B. Le Neindre, Y. Garrabos, F. Volve, F. Gumerov To be publish in *J. Chem. Eng. Data*.
11. M. O McLinden, S. A. Klein, E. W. Lemmon, A. W. Peskin. *NIST Standard Database 23, REFPROP Version 7, Nat. Inst. Stand. Technol.* Boulder, Colorado 2004.
12. J. Luettmmer-Strathmann, J. V. Sengers. *High Temp. High Press.* **26** (1994) 673.
13. P. C. Hohenberg, B. I. Halperin. *Rev. Mod. Phys.* **49** (1977) 435.
14. J. V. Sengers, R. A. Perkins, M. L. Huber, B. Le Neindre, *Int. J. Thermophys.* **30** (2009) 1463.
15. H.J.M. Hanley, J. V. Sengers, J. F. Ely. On Estimating Thermal Conductivity Coefficients in the Critical Region of Gases, in "*Thermal Conductivity 14*», Eds. Klemens P. G.; Chu T. K., Plenum Press, N.Y. pp. 383-407, 1976.
16. B. Le Neindre, Y. Garrabos, R.Tufeu. *Int. J. Thermophys.* **12** (1991) 307.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРСТИК ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ЗАМЫКАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Дьяконов С.Г., Казанцев С.А., Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Динмухаметова Р.А.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: rezdin29@gmail.com*

Сформулирована задача о термическом уравнении состояния для определения характеристик парожидкостного равновесия в виде краевой задачи для поля давления как функции числовой плотности и температуры фазовой диаграммы. Для ее замыкания, поскольку аналитическая термодинамика незамкнута, использованы вириалы межмолекулярных сил отталкивания и притяжения и варианты возможных соотношений между ними. Рассматривается линия Холерана-Бачинского (сжимаемость равна единице) в качестве краевого условия. Разработаны методы замыкания аналитической термодинамики на основе трех подходов:

1. качественного анализа поведения системы в зависимости от вида межмолекулярного потенциала;
2. принципов подобия;
3. кинетики приближения к равновесному состоянию на моделях нелинейной динамики.

Показана возможность достижения для определения характеристик парожидкостного равновесия необходимой точности на данных компьютерного моделирования молекулярной динамики и Монте-Карло и опытных данных для бинарных смесей углеводородов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 12-08-00465-а.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Емельяненко В.Н.

Кафедра «Физической химии», Университет города Ростока, г. Росток, Германия.

E-mail: vladimir.yemelyanenko@uni-rostock.de

Ионные жидкости (ИЖ) – один из классов гетероциклических соединений, представляющих собой органические соли. Состоят из катиона и аниона и, как правило, являются жидкими при комнатной температуре.

Интерес к ИЖ вызван не только особенностями их строения, но и набором своеобразных физико-химических свойств, обуславливающим возможность их широкого практического применения. Эти соединения имеют низкое давление пара, нетоксичны, обладают каталитическими свойствами, имеют широкий жидкостной диапазон. Во многих случаях ИЖ одновременно выполняют роль как растворителя, так и катализатора. Помимо этого, возможность сочетания различных пар катионов и анионов позволяет регулировать вышеописанные свойства.

Определение термодинамических характеристик ИЖ представляет принципиальный интерес, так как позволяет определить возможное направление химических превращений, протекающих с их участием и является средством, связывающим данные о строении ИЖ с их физико-химическими свойствами.

Важнейшими термодинамическими свойствами являются энтальпии образования, фазовых переходов и абсолютная энтропия. С их помощью возможно определение свободной энергии Гиббса. Измерения величин энтальпий образования ИЖ выполняют с использованием калориметрии сгорания. Наличие в структуре соединений гетероатомов, а

также «негорючесть» органических солей предъявляют особые требования к проведению калориметрического эксперимента: необходимость вращения калориметрической бомбы, использование вспомогательного вещества и системы «тигель в тигле» для увеличения полноты сгорания ИЖ. Большинство методов измерения давлений пара обычных органических соединений (метод переноса, статический метод) не могут быть использованы при изучении ИЖ, так как давление пара ИЖ при комнатных температурах составляет 10-10÷10-14 Па. Для измерений энтальпий испарения ИЖ применяют метод Кнудсена либо микровесы на кристалле кварца (quartz crystal microbalance). Основным методом измерения энтропии является низкотемпературная адиабатическая калориметрия. В данном случае повышенные требования предъявляются к степени чистоты вещества.

С другой стороны, с помощью методов статистической термодинамики и квантовой химии можно оценить вышеуказанные свойства ИЖ.

Таким образом, совместное использование экспериментальных и расчетных методов позволяет сформировать надежную и взаимосогласованную совокупность величин термодинамических свойств ИЖ, пригодную для технологических расчетов.

НЕКОНГРУЭНТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СРЕДАХ

Иосилевский И.Л.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, дом 13, стр. 2.
E-mail: iosilevskiy@gmail.com*

Обсуждаются особенности неконгруэнтных фазовых переходов (НКФП) как наиболее общей формы фазового равновесия в системах из двух и более химических элементов. НКФП хорошо известны для переходов с участием кристаллической фазы (неконгруэнтное плавление, полиморфные переходы и др). В настоящем сообщении акцент делается на переходах типа флюид-флюид в высокотемпературных химических смесях и компаундах. Базой настоящего сообщения является детальное исследование неконгруэнтного испарения в высокотемпературной системе уран-кислород – продуктах экстремального нагрева двуокиси урана, штатного топлива ядерных реакторов. Неконгруэнтность (*инконгруэнтность*) – это возможность фазового равновесия фаз с различающимся химическим составом (стехиометрией) сосуществующих фаз при сохранении фиксированной стехиометрии двухфазной смеси. Обсуждаются принципиальные отличия в динамике неконгруэнтных фазовых превращений в виде явной зависимости параметров неконгруэнтного превращения от его скорости, и в термодинамике НКФП в виде существенного, а в ряде случаев принципиального различия в структуре (топологии) фазовых границ НКФП, в положении и свойствах его критической точки, в существенно отличном поведении изотерм и изобар в двухфазной области и др.

Как общее и универсальное явление, неконгруэнтность должна проявляться в широком круге как земных, так и астрофизических приложений. Это прежде всего относится к высокотемпературному испарению химических соединений, оксидов, гидридов и др. Неконгруэнтность должна проявляться также в переходах флюид-флюид в кулоновских системах от простейших кулоновских моделей до реальных систем - ионных жидкостей и расплавов солей, в особенностях испарения металлических сплавов и даже в т. наз. пылевой плазме. Неконгруэнтность обязана проявляться и в более экзотических ситуациях, таких как гипотетические плазменные, диссоциативные и др. переходы в недрах планет-гигантов, в продуктах извержения при искусственной и естественной бомбардировке планет и их

спутников, и так далее, вплоть до переходов в сверхплотной ядерной материи в недрах компактных звезд и в продуктах соударений высокоэнергетических ионов в современных суперколлайдерах.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПУБЛИКАЦИИ БАЗ ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ

Очков В.Ф.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, дом 13, стр. 2.
E-mail: ochkov@twi.mpei.ac.ru*

В докладе освещены следующие основные современные тенденции публикации баз данных по свойствам веществ [1].

1. Миграция баз данных с бумажных носителей (справочники, монографии) в электронную форму. Эту тенденцию уже нельзя называть современной – она началась почти полвека назад. Но до сих пор не прекращается. Вернее, не сама тенденция, а сам процесс миграции. Более того, следует отметить, что неоправданно часто новые данные по свойствам веществ продолжают активно публиковаться и на бумажных носителях. Это связано с некоторой правовой неопределенностью статуса «автор» при публикациях в электронной форме и некоторой юридической приниженности электронных изданий по сравнению с бумажными аналогами. Бумажные публикации совсем на нет не сойдут, а будут дополнять электронные формы, особенности которых обрисованы ниже.

2. «Если в начале пьесы на стене висит ружье, то (к концу пьесы) оно должно выстрелить». Это образное чеховское высказывание с некоторой трансформацией смысла можно перенести и на проблему публикации баз данных по свойствам веществ в эпоху Интернета. Если в справочнике или журнальной статье опубликованы таблицы, графики или формулы, руководствуясь которыми можно вести расчеты, то в конце статьи должна быть ссылка на ресурсы Интернета, где эти расчеты можно вести расчеты в интерактивном режиме. Такие расчеты должны быть «живыми»: *интерактивными, открытыми и сетевыми*. В них должна быть предусмотрена возможность изменения исходных данных и получения нового ответа с отображением его на графике, обрисовывающем соответствующую функциональную зависимость и даже анимацией (**Интерактивность**). Результаты всех промежуточных расчетов должны быть доступны (**Открытость**). И все это должно функционировать в Интернете без установки на компьютере каких-либо дополнительных программ (**Сеть**). Типичным примером такого «оживления» баз данных по свойствам веществ является публикация данных по свойствам воды и водяного пара на сайте Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара [2]. На сайте этой организации наряду с традиционной формой публикации справочных материалов (формуляции и руководства в «мертвом» pdf-формате) с недавнего времени по инициативе Российского национального комитета стали помещаться «живые» расчеты по термодинамическим, транспортным и прочим свойствам этой наиважнейшей субстанции. Такая технология публикации данных по свойствам веществ позволяет (а) выявить и исключить опечатки в формулах, (б) облегчить и ускорить процесс создания и верификации компьютерных программ, по которым рассчитываются свойства воды и водяного пара (а именно для этого формуляции и публикуются) и (в) использовать данные Интернет-ресурс как авторитетный интерактивный справочник.

3. Интернет-технологии живых расчетов по свойствам веществ должны быть дополнены ссылками на «облачные» функции, позволяющими делать видимыми соответствующие

функциональные зависимости по свойствам веществ в программных оболочках, предназначенных для проектирования различных аппаратов, процессов и технологий, где данные вещества используются, например, в качестве теплоносителя или рабочего тела. Этой тенденции будет посвящен отдельный доклад на этой конференции: «ОНЛАЙН РАСЧЕТЫ, ОБЛАЧНЫЕ ФУНКЦИИ И ШАБЛОНЫ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ».

4. Требования IT-безопасности могут вступать в противоречие с предыдущей тенденцией. Многие организации ограничивают или даже совсем блокируют выход в Интернет с компьютеров своих сотрудников. В этом случае допуск к современным интерактивным, открытым и сетевым базам данных может осуществляться через некие шлюзы, через скачивание из Интернета программ-функций, программ-процедур и отдельных программных модулей по свойствам веществ, проверку их на отсутствие вирусов и троянов и размещение их в Интернете (на сервере организации) в виде *шаблонов*. Работа по созданию таких шаблонов перемещается от пользователей баз данных к их разработчикам.

5. Развитие прикладных компьютерных средств решения математических задач дает возможность в ряде случаев отказываться от громоздких формуляций по свойствам веществ и переходить к интерполяции табличных (скелетных данных по свойствам веществ) или графических зависимостей, оторванным от формул или таблиц. Эти же средства (численные методы решения задач) позволяют легко и быстро создавать обратные функциональные зависимости по свойствам веществ без громоздких аналитических преобразований, а также облегченные формуляции для некоторых ограниченных областей параметров веществ, границы которых определяются теми или иными технологическими установками, использующими данные вещества.

6. При интернетовской публикации баз данных по свойствам веществ начинают широко использоваться средства обратной связи для коллективной работы над базами данных и их сертификации. В рамках, например, электронного издательства Elsevier (www.elsevier.com) создается проект Equations Library для коллективной работы Интернет-сообщества по созданию и сертификации расчетных методик и функций по свойствам веществ, поддерживающих эти расчеты [3]. Посетитель сайта может оставить на нем набор формул с описаниями с возможностью живого пересчета. Данная формуляция будет протестирована и в случае положительного решения перенесена в сертифицированную часть проекта.

7. Непрерывное увеличение числа сайтов Интернета, хранящих данные по свойствам веществ, требует создания новых средств поиска и каталогизации во Всемирной паутине, основанных не только на ключевых словах, но и на неких категориях поиска по веществу, группе веществ, конкретному свойству, методу исследования свойств, технологическим установкам, использующим те или иные вещества и т.д. Этой тенденции работы с базами данных по свойствам веществ посвящен отдельный доклад на данной конференции «ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ МЕТОДАМИ SEMANTIC WEB».

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Очков, А. А. Александров, Е. П. Богомолова и др. *Теплотехнические этюды с Excel, Mathcad и Интернет.* БХВ-Петербург. СПб., 2014. (<http://tw.t.mpei.ac.ru/ochkov/TTMI/index.html>)
2. www.iapws.org
3. В.Ф. Очков, С. Герк, В.Е. Знаменский. *Труды Международной научно-методической конференции "Информатизация инженерного образования". 15-16 апреля 2014 г.* Издательство МЭИ, Москва, 107. (<http://tw.t.mpei.ac.ru/ochkov/CloudUniOchkov.pdf>)

СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Сон Э.Е.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, дом 13, стр. 2.
E-mail: son.eduard@gmail.com*

Транспортные свойства низкотемпературной плазмы и высокотемпературных газов содержат информацию, требующуюся при решении задач гидродинамики высокотемпературных энергетических объектов – двигателей, энергетических установок, генерирующих и потребляющих энергию при высоких температурах. Среда может находиться в равновесном или неравновесном состоянии, процессы переноса во всех случаях определяют перенос массы, импульса, энергии отдельных компонентов или химических элементов. Наиболее изученными являются процессы переноса или транспортные процессы в средах близких к состоянию термодинамического равновесия. В полностью равновесном случае параметры среды, такие, как температура, давление, плотность определяются значениями термодинамических параметров термостата. При слабом отклонении от равновесия функция распределения частиц по скоростям является локально равновесной – максвелловской и термодинамические параметры также являются локальными, т.е. такими, которые определяются значениями термодинамических параметров в каждой точке, а сами параметры изменяются в пространстве и во времени. Неоднородности параметров вызывают термодинамические силы (градиенты термодинамических параметров) и термодинамические потоки. Существуют два подхода, в первом из которых термодинамические потоки вызываются термодинамическими силами (традиционный подход Чепмена-Энскога) и второй (Стефана-Больцмана), в котором термодинамические силы вызываются термодинамическими потоками. В приложениях используются оба подхода, но более распространен первый. Нулевым значениям термодинамических сил соответствуют нулевые значения термодинамических сил, при малых отклонениях зависимости потоков от сил могут быть аппроксимированы линейными зависимостями. Линейные соотношения между термодинамическими силами и потоками представляют предмет термодинамики необратимых процессов, а условия применимости совпадают с условиями гидродинамического описания, т.е. малости длин свободных пробегов частиц по сравнению с размерами неоднородности сплошной среды. В плазме условия применимости гидродинамического описания могут нарушаться по разным причинам, что приводит к неклассическому описанию транспортных свойств плазмы. Следует отметить, что транспортные свойства плазмы полностью определяются гидродинамическим описанием, поэтому если по каким-то причинам изменяется гидродинамическое приближение, соответственно, изменяются и понятия, определения и наборы транспортных свойств среды. Под транспортными свойствами понимаются явления переноса вещества, импульса, энергии, компонентов, химических элементов, отдельных фаз и в конкретной задаче пользователь транспортных свойств часто не интересуется механизмами транспорта, в частности, если существуют несколько механизмов транспорта, и один из них доминирует, естественно, используется этот механизм. Поэтому в тех случаях, когда среда представляет разреженный газ или турбулентное движение, должны быть использованы транспортные свойства этих сред, которые, как правило, не являются классическими. По этой причине в настоящий обзор включены разделы по транспорту в разреженных средах, турбулентном движении и в ограниченных средах, когда конечные размеры изучаемых объектов приводят к размерным эффектам в транспортных явлениях.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА: ОТ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ДО КВАРК-ГЛЮОННОЙ ПЛАЗМЫ

Фортов В.Е.

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

Уравнение состояния - функциональная зависимость между параметрами, характеризующими состояние вещества, - является его основной количественной характеристикой, дающей возможность применения общего формального аппарата термодинамики и динамики сплошных сред (математической физики) к физическим объектам и процессам чрезвычайно разнообразной природы - от тепловых машин и биологических структур до ультраэкстремальных условий Большого взрыва и релятивистских адронных столкновений.

Законы сохранения являются отражением наиболее фундаментальных свойств симметрии пространства-времени (теорема Нётер); законы сохранения (массы, импульса и энергии) в максимально общем математическом виде отражают всю совокупность процессов в окружающей нас природе, в то время как уравнение состояния (УРС) вводит в этот общий формализм и конкретную количественную специфику именно данного (конкретного) состояния вещества - газа, жидкости, твердого тела, электромагнитной или кварк-глюонной плазмы, излучения ядерной материи - то есть всего разнообразия процессов и явлений окружающей нас природы. Поэтому интерес к УРС вещества всегда был достаточно высок не только с точки зрения многочисленных прагматических (технических и энергетических) приложений, но и с точки зрения понимания и описания процессов и явлений при экстремально высоких концентрациях энергии - стадиях большого взрыва, а также в астрофизических объектах (нейтронных звездах, черных дырах) на конечных стадиях их эволюции, когда под действием гравитационного сжатия и термоядерного энерговыделения реализуются ультравысокие давления и температуры ядерного вещества.

Передним краем науки в УРС всегда были описания состояния вещества в экстремальных условиях, так как именно с продвижением вверх по шкале температур и давлений рабочих тел связано повышение эффективности тепловых машин, характеризующееся $\text{div}U$, где U - плотность потока энергии Умова-Пойтинга. Поэтому УРС рабочих тел тепловых машин является научной основой теплофизики высоких температур и идейной основой современной энергетики. Объем исследований и количество публикации здесь огромно, в интернете можно найти десятки тысяч ссылок на статьи, монографии, базы термодинамических данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и тысячам соединений, особенно в области экстремально высоких давлений и температур.

Поразительные успехи современной астрономии привели к громадному количеству качественно новой и главное надежной информации, полученной наземными средствами наблюдения и космическими автоматическими станциями. Это качественно изменило наши представления о структуре и эволюции широкого класса астрофизических объектов, типа нейтронных, странных (кварк-глюонных) звезд, черных дыр, где релятивистская электромагнитная и кварк-глюонная плазма вещества сжата до ультравысоких давлений гравитационными силами и разогрета термоядерным энерговыделением до температур в сотен миллиардов градусов.

Описание структуры динамики и эволюции этих астрофизических объектов и Вселенной в целом требует построения новых весьма изощренных УРС ультра экстремального состояния вещества, а с другой стороны – астрофизические данные являются бесплатным «экспериментальным» источником физической информации для построения моделей УРС в условиях далеко выходящих за пределы возможностей лабораторного эксперимента. По образному выражению академика Я. Б. Зельдовича «космос - это лаборатория для бедных».

Ведь экспериментальное получение в лабораторных или квазилабораторных условиях экстремальных «космических» параметров потребовало бы совершенно нереальных экономических усилий.

Особое значение имеет разработка моделей УРС ранней Вселенной после Большого взрыва, где для описания начальных стадий реализуется наиболее экстремальные - «планковские» условия.

Появление современных мощных источников локальной концентрации энергии (лазеры, электронные, ионные потоки, ударные и сверхинтенсивные электромагнитные волны и т. п.) сделало объектом лабораторных исследований состояния вещества с недоступными ранее экстремально высокими давлениями и температурами, соответствующими новым областям фазовой диаграммы. Это существенно расширило круг специалистов, интересующихся физикой высоких концентрации энергии.

СЕКЦИЯ 1

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

ОБОБЩЕННЫЕ ЗАКОНЫ ПОДОБИЯ И ЗАМЕЧАТЕЛЬНЫЕ ЛИНИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Воробьев В.С., Апфельбаум Е.М.

Объединенный институт высоких температур РАН,

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

E-mail: vrbv@mail.ru

В настоящем обзорном докладе показано, что многие следствия знаменитого уравнения Ван дер Ваальса, записанные в переменных приведенным к бойлевским значениям для плотности $\rho_B = 1/b$ и температуры $T_B = a/b$ (где a и b - постоянные Ван дер Ваальса), справедливы для ряда реальных веществ и модельных систем, описываемых совершенно другими уравнениями состояний. Эти следствия образуют класс соотношений подобия, который гораздо шире чем, например, группа веществ, удовлетворяющая закону соответственных состояний. В последнем случае линии сосуществования фаз жидкость-пар ряда веществ и давление насыщенных паров вдоль этих линий, описанные в приведенных к критическим значениям координатах, становятся практически идентичными. Поиск подобия и универсальных законов в описании различных термодинамических свойств реальных веществ является ключевым моментом термодинамики и статистической физики. В координатах плотность и температура, приведенных к бойлевским значениям, рассматриваются: 1) линия для единичного фактора сжимаемости (Z_L), которая является прямой и касается низкотемпературной части бинодали; 2) линия идеальных значений энтальпии; 3) линия критических точек, параллельная Z_L и смещенная относительно нее на величину $2/3$, 4) линии минимума энтальпии, одновременно являющаяся линией для инверсной температуры в эффекте Джоуля-Томсона. Показано, что в указанных координатах эти линии становятся универсальными для многих веществ (Ar, CO₂, NH₃, N₂, Hg, Cs, H₂ и др.) и модельных систем. Проанализировано также поведение давления насыщения вдоль линий сосуществования фаз и показано, что оно зависит от параметров Z_L и критической точки. В приведенных координатах построена глобальная картина давления насыщенных паров различных веществ и модельных систем от температуры и плотности. Известное эмпирическое соотношение Тиммерманса и отчасти уравнение Риделя являются также следствиями уравнения Ван дер Ваальса. Предложенные соотношения подобия позволили найти критические параметры некоторых металлов. Так критические давления для Al, Cu, W, U, Zr и Fe равны соответственно 2174, 4262, 6978, 1972, 3432, 4620 атм, а факторы сжимаемости в критической точке составляют соответственно 0.206, 0.231, 0.25, 0.203, 0.196, 0.245.

REFERENCES

1. E.M. Apfelbaum and V.S. Vorob'ev. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 3521 (2009)
 2. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev. *J. Chem. Phys.* **130**, 214111 (2009)
 3. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev. *Chem. Phys Lett.* **591**, 212 (2014)
 4. E.M. Apfelbaum and V.S. Vorob'ev. *J. Phys. Chem. B*. **114**, 9820 (2010).
-

СЕКЦИЯ 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. БАЗЫ ДАННЫХ

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Сафаров М.М., Тиллоева Т.Р., Зарипова М.А., Назруллоев А.С.

Филиал НИУ «МЭИ» в г. Душанбе, Таджикистан

Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими,

Таджикистан

Таджикский государственный педагогический университет им.С.Айни, Таджикистан.

E-mail: mahmad1@List.ru

При прохождении технологических и химических процессов в многокомпонентных растворах, коллоидных жидкостей, сплавов, расплавов металлов и др. для переноса тепла каждый компонент своим присутствием играет большую роль т.е., теплообмен (диффузия, самодиффузия, термодиффузия), изменение скорости выравнивания температуры и др. зависят от концентрации компонентов, объема, плотности, вязкости, теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности. Выше перечисленные характеристики т.е., теплофизические, термодинамические и калорические свойства являются функцией температуры, давления и концентрации.

Естественно, на изменение параметров вклад каждого компонента имеет определенную значение, также важную роль играют внешние параметры (поле тяготения, электромагнитные поля, магнитные поля, электрические поля, температура, внешнее давление и др. факторы).

Вышеперечисленные факторы будут способствовать изменению теплофизических, термодинамических и физико-химических характеристик двухкомпонентных или многокомпонентных систем. Известно, что роль и вклад каждого компонента прямо нельзя измерять, но косвенно на основе экспериментальных данных по теплофизическим свойствам, как теплопроводность, плотность и удельная изобарная теплоемкость каждого компонента можно рассчитать. Для этого необходимо использовать следующее выражение.

$$K_{\varepsilon} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}, \quad (1)$$

где $\lambda_1, \lambda_2; a_1, a_2$ - теплопроводность и температуропроводность каждого компонента (для двухкомпонентных систем). Температуропроводность отдельных компонентов определяется формулами [1-6]:

$$\begin{cases} a_1 = \frac{\lambda_1}{C_{P_1} \rho_1} \\ a_2 = \frac{\lambda_2}{C_{P_2} \rho_2} \end{cases}, \quad (2)$$

где, $C_{P_1}, \rho_1, C_{P_2}, \rho_2$ - удельная изобарная теплоемкость и плотности компонентов. Эти величины определяются экспериментальными методами и их можно взять из справочных данных.

Из уравнения (1) и системы (2) проведя математические выкладки можно получить следующие выражения:

$$K_{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\lambda_1 C_{P_1} \rho_1}{\lambda_2 C_{P_2} \rho_2}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}, \quad (3)$$

где, $\lambda_1, C_{P_1}, \rho_1$ - теплопроводность, теплоемкость и плотность гидразина $\lambda_2, C_{P_2}, \rho_2$ - теплопроводность, теплоемкость и плотность наночастиц (наноферум, наномедь, наноникель, наноксиды и др.).

В частном случае для смесей водных растворов гидразина, коллоидного гидразина (гидразин+наночастиц) можно использовать выражение (3).

Коэффициент активности компонентов определяется формулой:

$$\varepsilon = \sqrt{\lambda C_P \rho} \frac{D_{жс}}{m^2} \sqrt{c} \quad (4)$$

Используя выражение (3) нами рассчитан коэффициент активности коллоидного гидразина.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.М. Сафаров. *Теплофизические свойства простых эфиров и водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления. Дис. д-ра т.н.* Душанбе.
2. Зоиров, М.А. Зарипова, М.М. Сафаров. *Вестник Таджикского технического университета.* 2014.
3. Х.А. Зоиров, М.А. Зарипова, М.М. Сафаров. *Вестник Таджикского национального университета (научный журнал).* **1/1, 77** (2012) 108.
4. Д.С. Джураев, М.М. Сафаров, Х.А. Зоиров, Ш.З. Нажмудинов и др. *TJ 230.2009. МПК* (2006) G01N. 21/00.
5. А. Зоиров, С.А. Тагоев, А.Ф. Тошов, М.А. Зарипова. *Сб. трудов. 10 Международный семинар «Магнитные фазовые переходы» Махачкала, 23 ноября 2010.*
6. Х.А. Зоиров, С.А. Тагоев, М.М. Сафаров, М.А. Зарипова, А.Ф. Тошов. *Вестник Таджикского национального университета (научный журнал).* **1, 65** (2011) 69.

СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б.,
Архестов Р.Х., Таова Т.М.

*ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова», Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
E-mail: ftt@kbsu.ru*

Проблема исследований в области физики и химии поверхностных свойств веществ важна и актуальна. Она охватывает вопросы строения, свойства и взаимодействия фаз на их границах раздела. Наука о поверхностных явлениях в многокомпонентных конденсированных средах охватывает такие фундаментальные физические величины, характеризующие важнейшие свойства вещества, как плотность, поверхностные энергия и натяжение, работа выхода электрона и адсорбции компонентов, смачиваемость материалов и адгезия, структура и состав переходного слоя между фазами и др. Они являются интегральными структурно-чувствительными характеристиками металлов и сплавов, играют особую роль в материаловедении, определяя в значительной степени их эксплуатационные свойства. Легкоплавкие и щелочные металлы, их двух- и многокомпонентные сплавы находят широкое применение в технике и технологии получения материалов с заданными свойствами, в процессах пайки и нанесения покрытий, модифицирования сплавов и др. В этой области активно и результативно работают ученые и специалисты многих научных центров России. Большое внимание уделяется как вопросам теоретических и экспериментальных исследований, так и задачам предсказания новых физико-химических процессов, способствующих развитию технических и технологических приложений полученных результатов. Главными остаются задачи разработки новых методов, способов и методик аналитических и экспериментальных исследований процессов на поверхностях раздела между фазами.

Особый интерес представляют щелочные металлы и их многокомпонентные сплавы. Жидкие щелочные металлы, их сплавы и соединения обладают уникальными для металлических систем физико-химическими свойствами: самой низкой плотностью и

вязкостью, высокой тепло- и электропроводностью, низкими значениями поверхностного натяжения и работы выхода электрона, рекордно низкой температурой плавления и широкой областью жидкого состояния, высокой химической активностью и большой упругостью собственных паров. Эти уникальные свойства обеспечивают благоприятные условия для их широкого практического применения. Щелочные металлы, сплавы и соединения с их участием находят применения в ядерно-космической энергетике как легкие эффективные теплоносители с высоким коэффициентом передачи тепла при слабом загрязнении атмосферы; в области химических источников тока – как аккумуляторы и топливные элементы с высокой удельной энергоемкостью, долговечностью и миниатюрностью; в авиакосмическом материаловедении как добавки в сверхлегкие композиционные материалы, обеспечивающие высокую механическую прочность, тепловую и химическую стойкость и повышенную пластичность; в радиационной физике как эффективная защита от тепловых нейтронов и γ -излучений; как высококалорийная добавка к твердым и жидким топливам для повышения их удельной теплоты сгорания и т.д.

С другой стороны, высокая химическая активность и большая упругость собственных паров осложняют экспериментальные исследования их физико-химических свойств. Тем не менее с 50-х годов 20-го века изучению свойств щелочных металлов и их двойных сплавов и соединений посвящено большое число работ сотрудников научных и учебных заведений страны. Стали систематически проводить Всесоюзные конференции по поверхностным явлениям в расплавах и процессах порошковой металлургии, в работе которых принимали участия сотни специалистов с докладами.

За последнее время расширились тематика и объекты (материалы) исследований в области физики и химии поверхностных явлений, подробно изучены свойства щелочных металлов и сплавов их бинарных систем. Особое значение стали придавать исследованиям свойств лития и сплавов с его участием. Что касается изучения свойств сплавов тройных систем щелочных металлов, то до наших работ в литературе имелись результаты экспериментального определения плотности всего для трех тройных сплавов системы Na-K-Cs. Отметим также, что имеется *диаграмма плавкости для трехкомпонентных систем щелочных металлов только для одной тройной системы натрий-калий-цезий*. Она эвтектическая с температурой плавления эвтектического сплава 195,2K (-78°C).

Изучены подробно плотность, вязкость, поверхностное натяжение, работа выхода электрона и другие физико-химические свойства щелочных металлов Na, K, Rb, Cs, Li и сплавов шести их бинарных систем, построены их диаграммы фазового состояния, мало сведений о диаграммах состояний и свойствах бинарных и тройных систем с участием лития. Как отмечено выше, построена диаграмма плавкости системы Na-K-Cs. Температура плавления эвтектического сплава этой системы, равная -78°C, является самой минимальной для жидкого состояния всех известных металлических сплавов, при этом эвтектический сплав Na-K-Cs остается в жидком состоянии в любых земных условиях. Для тройных систем Na-K-Rb, Na-Rb-Cs и K-Rb-Cs удалось *на базе диаграмм состояния граничных двойных систем треугольников составов* приблизительно определить минимальные температуры кристаллизации сплавов этих систем, равные соответственно 248, 236 и 235 K.

Следует отметить, что достаточно интенсивно проводят исследования физико-химических свойств щелочных металлов и сплавов их двойных систем, а также ряда тройных сплавов систем, содержащих компоненты Na, K, Rb и Cs в научных центрах страны, как ОИВТ РАН, ИММ им. А.А. Байкова, Институт металлургии УрОРАН, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт им. А.И. Лепунского», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Томский политехнический университет, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Академия наук Чеченской республики и ряд других учреждений и предприятий России.

В КБГУ им. Х.М. Бербекова систематически проводятся исследования по физике межфазных явлений щелочных металлов, их двойных и тройных сплавов систем Na-K-Cs и Na-K-Rb. Всего изучено более 120 тройных сплавов 1-ой системы и 26 сплавов 2-ой системы. Составы тройных сплавов системы Na-K-Cs выбирались вдоль 27 сечений концентрационного треугольника, идущих по 9 сечений к каждой вершине калия, цезия и натрия. Построены изотермы ПН и плотности тройных сплавов всех 27 сечений в зависимости отдельно от концентраций К, Cs и Na, вычислены адсорбции всех трех компонентов и их поверхностные концентрации и другие свойства сплавов.

Экспериментально определены плотности двойных и тройных сплавов системы Na-K-Cs в ОИВТ РАН и ИММ им. А.А. Байкова РАН. Определены плотности около 20 двойных сплавов Na-K, Na-Cs и K-Cs, а также плотности двух тройных сплавов (в ат. %) системы Na-K-Cs: эвтектический сплав состава 13,9 Na + 43,4 K + 42,7 Cs и 2-ой сплав 56,2 Na + 42,1 K + 1,7 Cs в области температур от комнатной до 1300 К с относительной погрешностью не более 0,1%.

Следует еще раз отметить, что особую сложность представляет разработка методов, приборов и экспериментальных установок для измерения поверхностных свойств щелочных металлов, учитывающих необходимые условия работы с ними, обеспечивая устранение возможных отрицательных влияний внешних и внутренних воздействий на материал. В КБГУ на физическом факультете разработаны и реализованы в приборах более 25-ти методов, получивших авторские свидетельства на изобретения и патенты. Основные методы, приборы и схемы экспериментальных установок опубликованы в литературе. Разработан также рентгенографический способ, позволяющий вычислить свойства любого тройного сплава данной тройной системы, если имеются результаты определения этого свойства для тройных сплавов двух-трех сечений, идущих к одной из вершин концентрационного треугольника. Способ позволяет сокращать время экспериментов в десятки раз, уменьшает затраты материалов в 5-6 раз, а погрешность определения данного свойства не превышает погрешности результатов экспериментов.

В случае трехкомпонентной системы Na-K-Cs для вычисления адсорбции одного из компонентов, например, 2-го компонента $\Gamma_2^{(N)}$, использовали выражение N-варианта Гуггенгейма-Адама

$$\Gamma_2^{(N)} = -\frac{X_2(1-X_2)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(X_2)}{\partial X_2} \right)_{X_1, X_3, T} \quad (1)$$

По значениям $\Gamma_2^{(N)}$ вычислены поверхностные концентрации X_2^ω :

$$X_2^\omega = X_2 + \omega \Gamma_2^{(N)}, \quad (2)$$

где $\omega = \sum \bar{\omega}_i X_i^\omega$ - молярная площадь поверхности X_2 -объемная концентрация.

Концентрационная зависимость поверхностного натяжения $\sigma(X_K)$ тройных сплавов 10 сечений системы Na-K-Cs при 373К экспериментально определены, ПН сплавов для сечений, идущих к вершинам Cs и Na треугольника системы Na-K-Cs определены расчетно-графическим способом, предложенным Таовой Т.М. Вычислены адсорбции компонентов Cs, Na и K и построены их изотермы.

Показано, что адсорбция Cs $\Gamma_{Cs}^{(N)} > 0$ для всех тройных сплавов системы Na-K-Cs. Адсорбция Na $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$ для всех сплавов сечений, идущих к вершине Na треугольника составов. Адсорбция калия испытывает инверсию – переход от положительной адсорбции $\Gamma_K^{(N)} > 0$ к отрицательной $\Gamma_K^{(N)} < 0$, если в исходных двойных сплавах $X_{Cs} > 6,5$ ат. %. Если же в исходном двойном сплаве Na-Cs сечения $X_{Cs} = 6,5$ ат.%, то адсорбция калия $\Gamma_K^{(N)} = 0$ во всем интервале концентраций калия $0 \leq X_K \leq 100$ ат.%. Проведены расчеты поверхностных

концентраций всех компонентов X_i^ω тройных сплавов по формуле (2) при равновесных условиях выполнения симбатного изменения концентраций компонента в поверхностном слое X_2^ω и в объеме раствора X_2 , т.е. когда имеет место $\gamma = dX_2^\omega / dX_2 \geq 0$. Условие $\gamma = 0$ определяет число n моноатомных слоев границы раздела фаз.

Результаты расчетов адсорбций и поверхностных концентраций впервые в литературе подтвердили выполнение соотношений $\sum \Gamma_i^{(N)} = 0$ и $\sum X_i^\omega = 1$ для тройных сплавов (в общем для любого числа компонентов).

В последнее время особое внимание ученых и специалистов привлекает изучение свойства лития и влияния его на различные свойства материалов. Литий выделяется среди щелочных металлов по своим химическим свойствам и воздействиями с базовыми металлами, легко взаимодействует с алюминием, медью и другими металлами, обеспечивая им практические применения.

Литий рекомендуется использовать в ядерно-энергетических установках в качестве эффективного теплоносителя, выдерживающего большие тепловые нагрузки, в качестве покрытий для бланкетов энергетических термоядерных реакторов, обеспечивающих режим самовосстановления. Литий один из перспективных материалов жидкометаллических систем, обеспечивающих расширенное воспроизводство трития при работе термоядерного реактора и функции защитного материала первой стенки реактора.

Считаю, что исследования свойств щелочных металлов и их сплавов должны продолжаться, необходимо обеспечить условия безопасности применения их на практике в энергетике, аэрокосмическом материаловедении и в других областях, опираясь на их уникальные физико-химические свойства.

СЕКЦИЯ 4

НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОЖИДКОСТИ, МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТОДОМ МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Гельчинский Б.Р.¹, Воронцов А.Г.², Коренченко А.Е.^{1,2}

¹*Институт металлургии УрО РАН, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.*

E-mail: brg47@list.ru.

²*Южно-Уральский государственный университет, Россия, Челябинск, Ленинский пр., 76а*

Среди различных существующих способов нас интересует получение металлических наночастиц методом испарения и конденсации. Данный способ заключается в испарении металла при нагревании в атмосфере инертного газа с низкой плотностью. Пары металла перемещаются от горячего источника в область более холодного газа путем комбинации конвективных потоков и диффузии. Понижение температуры ведет к быстрому снижению равновесного давления пара и высокому пересыщению, которое, в свою очередь, вызывает быстрое образование критических зародышей. Затем происходит Броуновская коагуляция и термофоретическое осаждение частиц. Для того чтобы понять, каким образом можно получить металлический нанопорошок требуемого качества (размер, форма, дисперсность), нужно определить физические параметры процесса зарождения и роста частиц в газовой фазе. Механизм образования наночастиц при конденсации в атмосфере инертного газа включает образование зародышевых центров, рост частиц, коагуляцию и коалесценцию. Для изучения процессов парофазного синтеза наночастиц в условиях реального эксперимента более приемлемо использование сочетание методов классической МД для описания быстрых процессов (типа столкновения наночастиц различных размеров), которые протекают на атомном масштабе времени и пространства, и методов теории непрерывной среды для описания конвективного движения потоков частиц в поле температурных градиентов, создаваемых в реакторе для их синтеза. Многомасштабное моделирование предполагает не только моделирование в разных масштабах размера от атомного, до макроуровня, но и возможность применения результатов моделирования, полученных на одном уровне в качестве исходных данных на следующем уровне масштабирования.

Применяемые методы моделирования

1. Макроскопическое моделирование - применение методов теории непрерывной среды.

2. Атомное и микроскопическое моделирование процессов формирования металлических нанокластеров – метод классической молекулярной динамики,

Работа поддержана проектом по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 27.

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЖИДКОСТЕЙ

Рудяк В.Я.

*Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, 630008, Новосибирск, Ленинградская, 113.*

valery.rudyak@mail.ru

Наножидкостями (nanofluids) принято называть флюиды, состоящие из несущей жидкости (газа) и дисперсных наночастиц, то есть частиц с характерными размерами от 1 до 100 нм. Типичными несущими жидкостями является вода, органические жидкости (этиленгликоль, масло, биологические жидкости), полимерные растворы. В качестве твердых наночастиц обычно выступают частицы химически устойчивых металлов и их оксидов, полимеров. Самой маленькой наночастицей можно считать фуллерен, диаметр которого около 1 нм. Промежуточное положение занимают вирусы, их размеры порядка десятков

нанометров. С другой стороны, широко исследуются и наножидкости, построенные на основе углеродных нанотрубок. Особенность последних состоит в том, что их диаметр колеблется от одного до нескольких нанометров, зато длина может достигать десятков, сотен и даже тысяч микрон.

Интерес к наножидкостям, родившийся два десятилетия тому назад, непрерывно продолжает расти. Это, во-первых, связано с рядом их необычных свойств, из-за чего они, как правило, не описываются классическими теориями. Необычность физических свойств наножидкостей вполне можно было предполагать, поскольку наночастицы по размерам занимают промежуточное положение между молекулами и макроскопическими частицами (например, броуновскими). Размеры наночастиц разнятся на два порядка. Поэтому, по крайней мере, наножидкости с достаточно малыми дисперсными частицами должны проявлять свойства скорее близкие молекулярным растворам, нежели дисперсным жидкостям. С другой стороны, свойства наножидкостей с крупными частицами должны быть близки свойствам обычных дисперсных жидкостей.

Второе, что инициировало бурный интерес к наножидкостям, это возможное их практическое применение. Наножидкости уже с успехом используются или планируется их применение в био-, МЭМС- и нанотехнологиях различного назначения, для охлаждения различных устройств, при создании новых систем транспортировки и производства тепловой энергии, новых лекарственных и косметических препаратов, систем распознавания загрязнений различного типа, очистки воздуха и воды, новых смазочных материалов, для доставки лекарственных препаратов и т.п. Для успешного применения необходимо не просто знать свойства наножидкостей, но уметь их контролировать и ими управлять, причем в первую очередь речь идет о теплофизических свойствах наножидкостей. Возможно ли это? И если возможно, то, что необходимо для осуществления такого проекта? Ответу на эти вопросы и посвящен настоящий доклад.

Анализируются все известные экспериментальные и теоретические данные, связанные с изучением наножидкостей. Основное внимание уделяется последним результатам, полученным автором и его группами (НГАСУ, ИТ СО РАН, СФУ). Рассматриваются как экспериментальные данные, так и данные молекулярно-динамического моделирования. В частности, систематически обсуждается следующее.

- Кинетическая теория процессов переноса в разреженных наногазовзвесах [1–8] и экспериментальное ее подтверждение [9–11]. Показано, что диффузия наночастиц в газах не описывается классическими корреляциями (Каннингема–Милликена–Девиса и другими), кроме того, ее законы существенно отличаются от законов диффузии броуновских частиц. В частности, коэффициент диффузии наночастиц в общем случае зависит от их материала. Направление термодиффузии наночастиц практически всегда связано с движением наночастиц против направления градиента температуры. В наногазовзвесах отсутствует температурная инверсия термодиффузионного фактора, значения термодиффузионного фактора у наногазовзвесей на несколько порядков выше, чем у смесей газов. Наконец, вязкость наногазовзвесей может быть как выше вязкости несущего газа, так и ниже.

- Данные молекулярно-динамического моделирования фазового перехода наножидкость–твердое тело [12], уравнения состояния наножидкостей и их структуры [13]. Установлено, что наличие дисперсной частицы приводит к смещению перехода в зону более высоких плотностей и давлений. Кроме того, в жидком состоянии наножидкость имеет давление ниже, а в твердом – выше, чем в соответствующих состояниях базовой среды.

- Данные молекулярно-динамического моделирования диффузии наночастиц в жидкостях [14–17]. Показано, что автокорреляционная функция скорости наночастицы имеет две экспоненциальные ветви, что соответствует различным механизмам релаксации: кинетическому и флуктуационному. Как следствие диффузия наночастиц в жидкостях

радикально отличается от диффузии броуновских частиц и также, как в газах, зависит от материала частиц.

- Экспериментальные и молекулярно-динамические данные по вязкости наножидкостей [18–24]. Отмечается, что вязкость наножидкостей существенно выше вязкости обычных дисперсных жидкостей и не описывается классическими теориями (Эйнштейна, Бэтчелора и т.п.). Помимо зависимости коэффициента вязкости от объемной концентрации наночастиц, он зависит также от их размера и материала. С ростом размера наночастиц вязкость наножидкости снижается. Приводятся корреляции, адекватно описывающие такую зависимость.

- Экспериментальные данные по реологии наножидкостей [20, 25–31]. Указано, что наножидкости в общем случае могут иметь как ньютоновскую, так и неньютоновскую реологию. При ньютоновской реологии базовой жидкости наножидкость может менять свою реологию с ростом концентрации наночастиц. Чаще всего реология наножидкостей может быть описана определяющими соотношениями для степенных жидкостей, хотя возможна реализация и более сложных законов, например, с предельным напряжением.

- Экспериментальные и молекулярно-динамические данные по теплопроводности наножидкостей [18, 19, 32–40]. Показано, что теплопроводность наножидкостей в общем случае существенно отличается от теплопроводности базовой жидкости. Помимо концентрации наночастиц она зависит от их размера, причем с уменьшением размера наночастиц теплопроводность уменьшается. Существует также некоторое предельное значение концентрации наночастиц, выше которого ее увеличение не приводит к росту теплопроводности наножидкости.

- Данные молекулярно-динамического моделирования силы, действующей на наночастицу в жидкости [41]. Эти данные свидетельствуют о том, что сила, действующая на наночастицу, нестационарна. Ее начальное максимальное значение в 2–3 раза больше силы Стокса. Эта сила обратно пропорциональна радиусу частицы. Существует некоторое время релаксации ее выхода на стационарное предельное значение, которое оказывается напротив меньше силы Стокса.

- Экспериментальные данные изучения коэффициентов теплоотдачи и критической плотности теплового потока при кипении наножидкостей [31, 42]. Установлено, что интенсификация теплообмена при использовании наножидкостей при фиксированном числе Рейнольдса оказывается весьма значительной. Для двухпроцентной исследованной наножидкости превышение коэффициента теплоотдачи оказывается по крайней мере двукратным. Критическая тепловая нагрузка наножидкости с частицами оксида железа почти вдвое выше, чем у воды (базовая жидкость), а наножидкости с частицами алмаза – примерно в 2.3 раза выше.

В заключение обсуждаются механизмы процессов переноса наножидкостей и формулируются основные проблемы, которые должны быть решены для создания наножидкостей с заданными свойствами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-01-00052).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Я. Рудяк. *ПЖТФ*. **18**, **20** (1992) 77–80.
2. V.Ya. Rudyak, M. Gladkov. *J. Aerosol Sci.* **24** (1993) S517.
3. V.Ya. Rudyak, I. Ershov. *Physica*. **A219** (1995) 351.
4. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий. *ДАН*. **381** (2001) 364.
5. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий. *ЖТФ*. Т. **72**(7) (2002) 13.
6. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий. *ДАН*. **392** (2003) 624.
7. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий, Е.Н. Ивашенко. *ИФЖ*. **81**, **3** (2008) 76.

8. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий. *ЖТФ*. 2010. Т. **80**, **8** (2010) 49.
9. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий, А.Г. Насибулин, Е.И. Кауппинен. *ДАН*. **386** (2002) 624.
10. В.Я. Рудяк, С.Н. Дубцов, А.М. Бакланов. *ПЖТФ*. **34,12** (2008) 48.
11. V.Ya. Rudyak, S.N. Dubtsov, A.M. Baklanov. *J. Aerosol Sci.* **40** (2009) 833.
12. В.Я. Рудяк, А.А. А.А. Белкин. *ЖЭТФ*. **116** (1999) 2006.
13. V.Ya. Rudyak. *J. Molecular Modeling*. (2014) in press.
14. В.Я. Рудяк, Г.В. Харламов, А.А. Белкин. *ПЖТФ*. **26**, **13** (2000). 29.
15. V.Ya. Rudyak, A.A., Belkin, G.V. Harlamov. *J. Aerosol Sci.* **31** (2000) S432.
16. В.Я. Рудяк, Г.В. Харламов, А.А. Белкин. *ТВТ*. **31** (2001) 283.
17. F. Ould-Caddour, D. Levesque. *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 154514.
18. E. V. Timofeeva, et al. *Nanotechnology*. **21** (2010) 215703.
19. S.Sh. Hosseini, A. Shahrjerdi, Y. Vazifeshenas. *Australian J. Basic and Applied Sciences*. **5**, **10** (2011) 417.
20. I.M. Mahbulbul, R. Saidur, M.A. Amalina. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. **55** (2012) 874.
21. В.Я. Рудяк, С.В. Димов, В.В. Кузнецов *ПЖТФ*. **39**, **17** (2013). 53.
22. В.Я. Рудяк, С.В. Димов, В.В. Кузнецов, С.П. Бардаханов. *ДАН*. **450** (2013) 43.
23. V.Ya. Rudyak *Advances in Nanoparticles*. **2** (2013) 266.
24. Rudyak V.Ya., Krasnolutski S.L. *Physics Letters A*. **378** (2014) 1845.
25. H. Chang. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 128.
26. D.W. Litchfield, D. G. Baird. *Rheology Reviews*. (2006) 1.
27. A. Jabbarzadeh, R.I. Tanner. *Rheology Reviews*. (2006) 165.
28. M. Hojjat, S.Gh. Etemad, R. Bagheri, J. Thibault. *Int. Comm. Heat and Mass Transfer*. **38** (2011) 144.
29. H. Chen, Y. Ding, C. Tan. *New Journal of Physics*. **9** (2007) 367.
30. V. Penkavova, J. Tihon, O. Wein. *Nanoscale Research Letters*. **6** (2011) 273.
31. Д.В. Гузей, А.В. Минаков, В.Я. Рудяк, А.А. Дектерев. *ПЖТФ*. **40**, **5** (2014) 34.
32. G. Zhang, H. Gu., M. Fujii. *Experimental Thermal and Fluid Science*. **31** (2007) 593.
33. Y. Ding, et al. *KONA* **25** (2007) 23.
34. X-Q. Wang, A.S. Mujumdar. *Int. J. Thermal Sciences*. **46** (2007) 1.
35. P. Keblinski, R. Prasher, J. Eapen. *J. Nanopart. Res.* **10** (2008) 1089.
36. A.K. Singh. *Defence Science Journal*. **58** (2008) 600.
37. D. Wen, G. Lin, S. Vafaei, K. Zhang. *Particuology*. **7** (2009) 141.
38. В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, Е.А. Томилина. *ПЖТФ*. **36**, **14** (2010) 49.
39. F.S. Oueslati, R. Bennacer. *Nanoscale Research Letters*. **6** (2011) 222.
40. C. Kleinstreuer and Yu. Feng. *Nanoscale Research Letters*. **6** (2011) 229.
41. В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, Е.А. Томилина. *ПЖТФ*. **34**(2) (2008) 69.
42. А.В. Минаков, А.С. Лобасов, В.Я. Рудяк, Д.В. Гузей, М.И. Пряхников. *ПЖТФ*. **40**(13) (2014)

INFLUENCE OF NANOPARTICLES COPPER TO EXCHANGE DENSITY AND THERMAL CONDUCTIVITY OF WATER SOLUTION HYDRAZINE HYDRATE

Safarov M.M., Iman Bahramy Manesh, Zaripova M.A.

Branch of National Studies University «Moscow energy institute» in Dushanbe

734002, Dushanbe, st. M. Tursunzoda 82, Tajikistan.

E-mail: mahmad1@list.ru

In this article, the monotone regime method has been used to investigate some density ($\rho, \text{kg/m}^3$), thermal conductivity ($\lambda, \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) of water, antifreeze and Nano copper metallic

(35,50,75,100nm) in dependence temperature and pressures. In recent years, nano structured magnetic materials or no magnetic materials, due to their interesting physical properties, are of special interest in nanophysics [1-3]. Physically stable magnetic metallic nanowires are of the most important nanostructures, and various techniques have been used to prepare and study them [4]. They have potential applications in electronics, optoelectronics and memory devices. Magnetic nanowires have several applications in magnetic and electrical nano devices. Arantesetal [5] investigated the electronic, structural and magnetic properties of Manganese doped Germanium nano wires using at initio total energy density functional theory calculations. A nano fluid is a dilute liquid suspension of particles with at least one critical dimension smaller than 35nm. Researches so far suggest that nano fluids offer excellent heat transfer enhancement over conventional base fluids. The enhancement depends on several factors such as particle shape, particle size distribution, volume fraction of nanoparticles, temperature and thermal conductivities, density of nanoparticles and base fluids.

This paper presents an updated review on nano fluids with the emphasis on heat transfer enhancement of density, heat conduction, and numerical modeling of nano fluids. Based on the research findings, a number of challenges are emphasized in order to understand the underlying physics for future industrial take-up of the nano fluids technology. Further computational studies are also required in order to understand all of the factors affecting on the enhancement of thermal conductivity, density of nano fluids and nano metallic. A nano fluid is the promising heat and mass transfer medium in which nanoparticles are dispersed. It is known that the thermal conductivity of the nano fluids is considerably higher than that of the corresponding base fluids [6,7]. The experimental data the Brownian motion of the nanopata on physical properties of nano fluids especially thermal conductivity are very scattered. Even though data provide insight into nano fluid properties and heat transfer benefits, a considerable amount of research remains to be done on this subject. Although the number of models for prediction of thermal conductivity of nano fluids is very high the mechanism of thermal conductivity enhancement is still unclear. It requires further computational studies to understand all of the factors that affect on this enhancement. Up to now, the thermal conductivity, density and surface tension of the nano fluids have been investigated. Among all be physical properties of nano fluids, the thermal conductivity is the most complex and for many applications the most important one [8]. By suspending some of the nanoparticles in heating or cooling fluids, the heat transfer performance of the fluid can be improved significantly. The main reasons of such enhancement may be listed as follows [9]. Bhattacharya et al. [10,11] used Brownian dynamics simulation to determine the effective thermal conductivity of nano fluids, by considering the Brownian motion of the nanoparticles. Effective thermal conductivity of the nano fluid was defined as:

$$\lambda_{eff} = \psi\lambda_p + (1 - \psi)\lambda_f , \quad (1)$$

where, λ_p - is not simply the bulk thermal conductivity of the nano particles but also includes the effect of the Brownian motion of the nano particles on the thermal conductivity (table).

Table. Summary of Some Experimental studios on Thermal Conductivity of Nano fluids

Objects	Nanoparticle	Base fluid	Size of nanopartic-les	Particle concentration	Ref.
1	CNT	Oil	D=25 nm L=50µm	0.3-1 %	[12]
2	Fe	Ethylene glycol	10 nm	0.55%	[13]
3	Au	Toluene	1,65 nm	0.003%	
4	Carbon Nano tube	Ethylene glycol, water, hydrate		0.02- 1%	

Seyf et.al.[14] presented numerical on the application of nano fluids in Micro-Pin-Fin heat sinks (MPFHSs). To investigate the flow and heat transfer behavior in MPFHSs, three- dimensional steady Naviere-Stokes and energy equations were solved iteratively. The Nano fluids were CuO/ deionized water (the mean diameters of nanoparticles are (28,6 and 29 nm) and Al₂O₃ / deionized water (the mean diameters of nanoparticles are (38,4 and 47 nm).

Dang et al [15] carried out MD simulations to systematically study salvation and particle-particle interactions in n-hexan, water, and methanol fluids.

REFERENCES

1. H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi. *Nature*. **395** (1998) 780.
 2. A.J. Yanson, G.R. Bollinger, etc. *Nature* **395** (1998) 783.
 3. G. Bordbar, L. Shahsavari, M. Sadeghipour. *Phys. chem. rev.* **1**, **1** (2013) 34. 2013.
 4. O. Gulseren, F. Ercolessi, E. Tosatti. *Phys. rev. Lett.* **80** (1998) 3775.
 5. G. Bordbar, L.J. Shahsavari. *Nanostruct. Chem.* **2** (2011) 193.
 6. S.U.S. Choi, D.A. in Siger, H Wang. *Enhancing thermal conductivity of fluids with nano particles, developments and application of no view flows. American Society of mechanical engineers.* New York, 1995.
 7. S. Lee, S.U.S. Choi, S. Lee, I.A. Istman. *Heat transfer.* **121** (1999) 280.
 8. C. Kleinstreuer, Y. Feng. *Nano scale Res. Lett.* **6**(2011) 229.
 9. Y. Xuan, Q. Li. *Heat and Fluid Flow.* **21** (2000) 58
 10. P. Bhattacharya, S.K. Saha, A. Yadav, P.E. Phelan, R.S. Prasher. *J. Apple: Physics.* **95** (2004) 6492
 11. S.V. Mishenko, A.G. Tkachev, *Carbon Nano Material, Product, Properties, Applicants.* M. 2008.
 12. S.U.S. Choi, Z.G. Zang, W. Yu, et al. *Appl. Phys. Lett.* **789** (2001) 2252
 13. K.S. Hong, H.S. Yarg. *J. Korean Phys. Soc.* **47** (2005) s.321
 14. H.R. Seyf, M. Feizbakhshi. *Int.J.Them.Sci.* **58** (2012)168
 15. I.X. Dang, H.V.R. Annapureddy, X. Sun, et al. *Chem Phys. Letter.* **551**(2012)56
-

СЕКЦИЯ 5

ТРАНСПОРТНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

ПРИРОДА ИЗЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ОКРУЖАЮЩЕЙ НАС СРЕДЫ

Жеребятъев В.И.

*Академия гражданской защиты МЧС России,
Россия, 141435, М.О., гор. округ Химки, мкр. Новогорск, ул. Соколовская*

В настоящее время термин «излучение» употребляется при описании ряда физических процессов: излучение звука, излучение альфа частиц и др. Далее будет идти разговор только об излучении света, наиболее яркими проявлениями которого, являются скорость его распространения и его квантовость. Покажем, что, при вполне объяснимых допущениях о строении окружающего нас мира, эти проявления полностью определяется свойствами окружающей нас среды и свойствами небольшого объема вакуума, получающегося при перемене места электроном.

1. Исходные положения об общих свойствах природы

К настоящему времени установлено, что всё в нашем мире состоит из элементарных электрических зарядов – электронов, протонов и, может быть, нейтронов. К такому выводу привели исследования многих поколений ученых.

Экспериментальные картины, расположения мелких сыпучих частиц в электрических полях позволяют предположить, что внешне элементарный электрический заряд представляет собой некоторое объемное упругое тело, которое не видно с помощью нашего зрения. Мелкие сыпучие тела располагаются между этими объемными, упругими телами.

Каждый элементарный заряд имеет такую форму и занимает в пространстве столько места, какие ему позволяет окружающая среда, т.е. другие элементарные заряды и конструкции из них. Занимаемое элементарным зарядом место называется областью его реализации. Все в нашем мире формируется путем взаимодействия областей реализации зарядов.

Электрические свойства элементарного заряда формируются на его поверхности некоторыми дискретными образованиями, свободно перемещающимися по ней. Взаимодействуют элементарные заряды только при касании их областей реализации. Это значит, что при касании областей реализации одноименных элементарных зарядов образования, формирующие электрические свойства, перемещаются на свободные от касания части поверхностей областей реализации. Для одноименных зарядов эти поверхности называются поверхностями взаимодействия. Для разноименных зарядов поверхностями взаимодействия являются области касания элементарных зарядов. Опыт показывает, что в электронной среде отсутствует внутреннее трение.

Понуждает элементарные заряды к взаимодействию только внешние условия, которые их прижимают друг к другу. Подробнее см. в работах [1,2].

2. О независимости скорости распространения света и ее значении

Если следовать положениям п.1 настоящей работы, то нашу Вселенную можно представить, в виде некоторого объема, равномерно заполненного атомами водорода. Более того, поскольку объём, занимаемый ядром в этих условиях в $\sim 10^{33}$ раза меньше объёма, занимаемого электроном, нашу Вселенную можно представить в виде некоторого объёма, состоящего из равномерно заполняющих его электронов. Далее, этот объём будем называть привычным термином – среда, и будем считать её, по очевидным причинам, однородной и изотропной [2]. Независимость скорости распространения возмущений во Вселенной от скорости движения источника возмущений следует из того, что если в какой-то точке Вселенной, а это, как сказано, однородная и изотропная среда, сформировалось некоторое возмущение, то не имеет значения, как двигалось устройство, вызвавшее это возмущение, важно, лишь то, где произошло возмущение.

Известно, что скорость распространения поперечных упругих волн в среде определяется соотношением $c^2 = E/\rho$, где E – модуль всестороннего сжатия, а ρ – её плотность. Для

понимания того, сколь велик модуль упругости всестороннего сжатия электронной среды, оценим его величину и сравним его с модулем упругости алмаза. Так в воздухе в 1 м^3 находится 2.6868×10^{25} молекул газа (число Лошмидта). Каждая молекула воздуха содержит ~ 28 электронов. Следовательно, плотность электронной среды при нормальных условиях $\rho \sim 2.6868 \times 10^{25} \times 28 \times 9.11 \times 10^{-31} = 6.85 \times 10^{-4} \text{ кг м}^{-3}$, и модуль всестороннего сжатия электронной среды, потребный для того, чтобы скорость распространения возмущений в ней была равна скорости света, равен $E = 9 \times 10^{16} \times 6.85 \times 10^{-4} = 6.165 \times 10^{13} \text{ Нм}$. Полученное значение модуля всестороннего сжатия всего на порядок больше модуля упругости алмаза. Изложенное позволяет предположить – скорость света это скорость распространения возмущений в электронной среде. Из этого следует, что области реализации электронов практически несжимаемы. Сжимаемость окружающих нас сред связана с взаимодействием электронов с протонами. Электрон и протон как бы входят друг в друга.

3. Физическая природа квантов света и их свойства

В настоящее время считается установленным, что свет является электромагнитной волной, возникающей при изменении места электроном. Это изменение сопровождается излучением или поглощением кванта энергии (другое название – фотона), соответствующего энергии излучаемой или поглощаемой световой волны. Механизм формирования этой световой волны (кванта энергии, фотона) и её физическая суть неизвестны.

По мнению автора настоящего изложения, фотон – очень маленький объем вакуума. При этом под вакуумом понимается не разреженная среда, и не *Вакуум*, как низшее энергетическое состояние квантового поля, как это трактуется в физической энциклопедии [3]. Под вакуумом понимается «абсолютная пустота», как это трактовалось древними греками и понимается «здравым смыслом». Космическое пространство это не вакуум, а, в основном, области реализации электронов.

Для того чтобы убедиться в том, что такое представление соответствует сути кванта энергии и объясняет причину появления световой волны, рассмотрим, как ведет такой объем вакуума в электронной среде. Пусть имеются две стенки, между которыми находится электронная среда, на практике это с большой точностью означает – находится воздух. Положим также, что стенки этого сосуда взаимно параллельны и никак не взаимодействуют с вакуумом. Пусть теперь у поверхности стенки сформировался некоторый объем вакуума (далее фотон) в виде каверны. Появление фотона приводит к его заполнению электронной средой процессом, напоминающим «обратный» пробой в листе стали. Из-за того, что электронная среда более жесткая, чем материал стенок, деформация будет иметь направление от той стороны, где жесткость среды меньше, т.е. от другой стенки. На другой стенке сосуда из-за смещения слоя среды, сформируется такой же фотон, после чего все повторится в обратном порядке. При отсутствии диссипации начнется бесконечное колебательное движение светового возмущения от одной стенки к другой.

Свойства среды между стенками сосуда при этом не претерпевают изменений, и поэтому не наблюдается взаимодействия лучей.

Предположим теперь, что одна стенка прозрачная. Прозрачная, с точки зрения света, это значит, что она представляет собой некоторую очень редкую сетку, размеры ячеек которой определяются размерами межатомных расстояний и размерами кристаллов. В узлах ячеек находятся ядра атомов, между ними области реализации электронов – электронная среда. Если световое возмущение попадает на поверхность раздела сред и эта поверхность с более плотной средой, которая из-за близости электронов к ядрам и связи с ними является более «вязкой», то, как следствие, появляется разрыв между средами, т.е. фотон. (Экспериментально это отмечается потерей половины волны). Поскольку после прохождения стенки среда восстанавливается, световое возмущение начинает распространяться с прежней скоростью. Предположим теперь, что прозрачная стенка наклонена под углом к направлению движения светового возмущения. В этом случае, если

не будет места отражения, оно станет распространяться по пути, на котором имеется наименьшее влияние ядер атомов. Нетрудно видеть, что этот путь будет зависеть от размера фотона. Крупные фотоны по естественным причинам будут отклоняться больше от первоначального направления движения, что и наблюдается в экспериментах. Направление этого пути принято описывать с помощью показателя преломления.

Изложенные соображения определяют причины: полного отражения при увеличении угла падения при входе в другую среду; направление слоёв (то, что называется поляризацией) в отраженных и преломленных пучках фотонов.

Рассмотрим процесс отражения и поглощения. Фотон, достигший границы среды (далее под средой понимается некое твердое тело), сформирует на ней фотон, который если его оболочка очень прочна, будет отражен в изложенном ранее смысле. При менее прочной оболочке он будет либо поглощен, либо частично отражен и частично поглощен.

При поглощении атом (или атомы), с которым (которыми) произошло соприкосновение фотона, начинает занимать больший объем. Соседние атомы немедленно включатся в этот процесс расширения. Все тело расширится на объем фотона, т.е. тело нагревается. Но на твердом теле имеется оболочка, которая была в равновесии с окружающей средой. После поглощения фотона равновесие нарушается. Для восстановления равновесия этот фотон должен быть излучен, что и происходит после прохождения фотоном этого тела по пути, соответствующему минимальному времени (принцип Ферма). Фотон рассеивается. Пока фотон будет находиться в пределах тела, это тело имеет повышенную температуру по отношению к среде.

При неполном поглощении не поглощенная часть становится фотоном меньшего размера и отразится. Этот процесс описан Комптоном [3].

Если фотон мал (предположительно соответствует инфракрасному диапазону волн), он при достижении границы тела всегда (или почти всегда) будет поглощен. По мере увеличения фотона глубина его воздействия на среду увеличивается. Существует такой размер фотона, при котором происходит отрыв электрона от атома (фотон станет соответствовать т.н. работе выхода или красной границе фотоэффекта).

При дальнейшем увеличении размеров фотона глубина его воздействия на среду увеличивается, что приводит к «пролому» среды на глубину, соответствующую его размеру. Примерами таких фотонов являются рентгеновское излучение и гамма излучение.

Встреча фотона со свободным электроном (т.е. электроном слабо связанным с телом, которому он принадлежит или совершенно свободным) приводит к поглощению фотона, с последующим излучением фотона в направлении, наиболее свободном в данном месте пространства.

4. Причина появления фотонов

Представляется, что поверхность взаимодействия электрона, «обнаружив более удобное» для него место на нейтроне другого атома, внедряется в него, и перетаскивает весь электрон за собой. Область реализации электрона сначала раздвигает среду, а затем быстро «убирается» за счёт нейтрализации на новом месте. Образуется фотон.

Волновые свойства света следуют из физической сути фотонов. Фотоны по своим свойствам напоминают пузырьки в воде. Если их много, то они скапливаются перед препятствием и при наличии в нем отверстия «продираются» сквозь него в виде пучка вытянутых нитей. После прохождения отверстия на свободной стороне от препятствия они расправляются и их передние фронты формируют наблюдаемые «волновые» картины.

Все свойства оптики и поляризации немедленно следуют из свойств фотона, как маленького объема вакуума.

Проясняется и природа дисперсии света. Она объясняется более быстрым движением крупных фотонов в однородной среде к границе и движением вдоль неё.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Жеребятъев. *Единая модель природы. Глобальные угрозы жизни на Земле со стороны Космоса*. АГЗ МЧС России, Химки, 2012.
 2. В.И. Жеребятъев *Научные и образовательные проблемы гражданской защиты*. **4** (2012) 95.
 3. *Физический энциклопедический словарь*. Сов. энциклопедия, М., 1983.
 4. Мой сайт: phnvzh
-

ТЕРМОРАДИАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ ПРИ НАГРЕВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Петров В.А.

МГТУ МИРЭА, Россия, 119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

E-mail: vapetrov@mirea.ru

Доклад обобщает результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований, выполненных более чем за 25-летний период в ОИВТ РАН и МГТУ МИРЭА. Рассматриваемые в нем оксиды магния, циркония и алюминия являются типичными представителями частично прозрачных материалов.

Эксперименты по исследованию отражательной способности керамики из MgO при ее нагреве вплоть до температур интенсивного испарения, результаты которых были опубликованы еще в 1987 году, впервые показали, что из-за больших градиентов температур в приповерхностном слое измеряемые пирометром “эффективные” температуры $T_{эф}$ много ниже, чем температура поверхности, а отражательная способность является не только функцией $T_{эф}$, но зависит от плотности потока q греющего излучения CO₂ лазера. Этот вывод положил начало исследованиям терморadiационных характеристик оксидов при нагреве потоками излучения различной плотности. Изучаемыми характеристиками являлись нормально-полусферическая отражательная способность R на дискретных длинах волн зондирующих лазеров 0.488, 0.6328, 1.15, 3.39 и 5.4 мкм и спектры излучения в диапазоне от 0.4 до 1.5 мкм. Исследования проводились как в процессе быстрого нагрева, так и в квазистационарном состоянии, и в процессе свободного охлаждения. Типичные значения q составляли $(1...3) \cdot 10^3$ Вт/см², что обеспечивало нагрев образцов вплоть до 3500 К, и в то же время было недостаточно для пробоя и образования плазмы воздуха и паров оксида. Схема стенда показана на рис. 1.

В докладе представлены полученные результаты для всех упомянутых выше тугоплавких оксидов. Отмечены некоторые общие черты изменения R в ходе эксперимента. В частности, в начальной стадии нагрева величина R практически не изменяется и соответствует значениям при комнатной температуре. По мере нагрева в видимой и начале ИК-области спектра уменьшение R начинается тем раньше, чем короче длина волны λ . Уменьшение R во всем спектральном диапазоне до начала плавления обусловлено увеличением коэффициента поглощения k , так как коэффициент рассеяния β , зависящий в основном от пористости и показателя преломления, с ростом температуры до появления расплава почти не меняется. Из полученных результатов можно заключить, что до плавления у тугоплавких оксидов сохраняется типичный для диэлектриков характер изменения k с температурой и длиной волны: в видимой и начале ИК области спектра край полосы электронного поглощения с ростом температуры смещается в длинноволновую область, а в средней ИК области край

фундаментальной полосы колебаний атомов в решетке, связанный с многофононным поглощением, смещается в коротковолновую область.

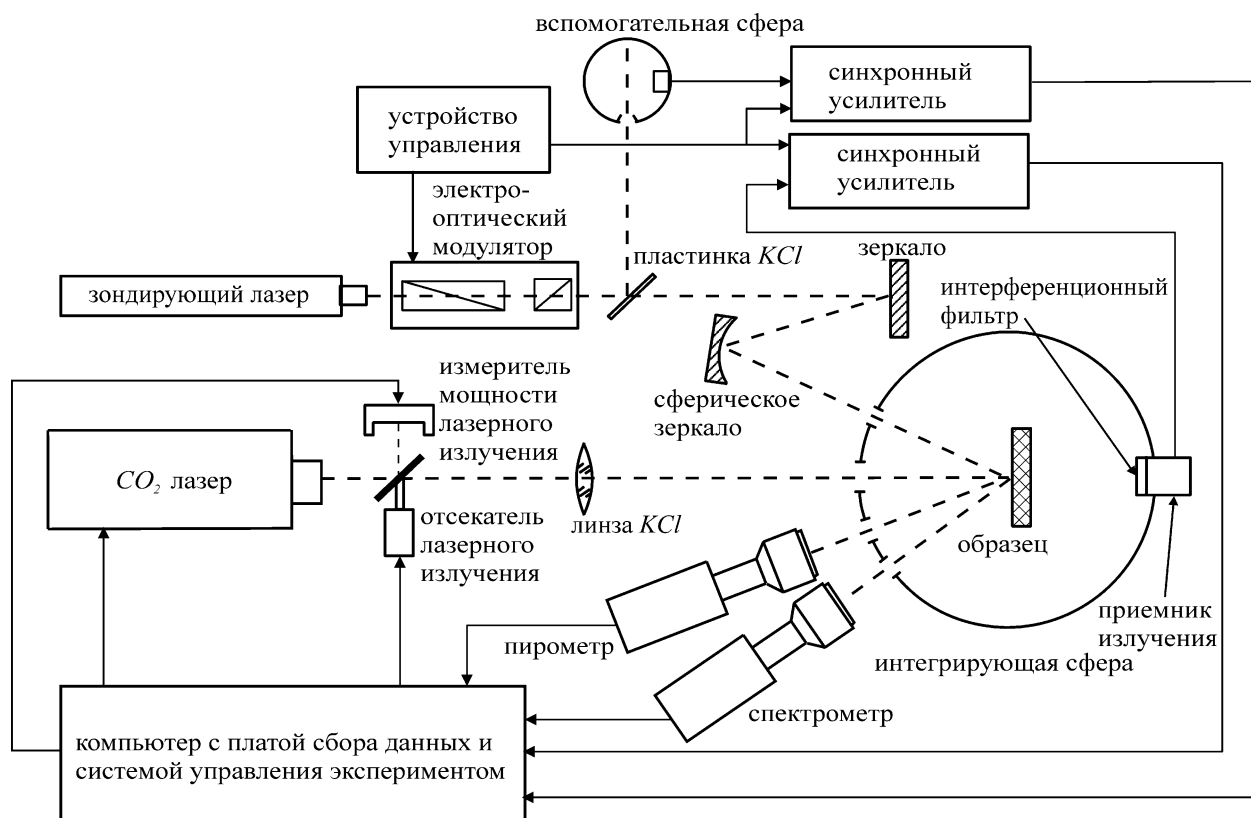


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

Излом на зависимостях $T_{эф}(t)$, наблюдающийся у всех оксидов на начальной стадии нагрева, связан с плавлением двухфазной зоны, образующейся вблизи поверхности на глубине, меньшей глубины проникновения греющего лазерного излучения. После плавления двухфазной зоны и увеличения толщины расплава по мере дальнейшего нагрева при температурах, меньших квазистационарных, значения отражательной способности перестают изменяться, поскольку расплав становится оптически бесконечным. В этом случае отражение одинаково при всех q , так как оно определяется только показателем преломления расплава. Лишь при температурах, когда начинается заметное испарение, как это наблюдалось у MgO, возможно небольшое увеличение отражательной способности, обусловленное рассеянием на частицах конденсата.

При отключении нагрева и охлаждении образца ниже температуры затвердевания определяющее влияние на величину R оказывает толщина затвердевшего расплава, зависящая от q и времени нагрева t . При меньшей q и при одном и том же значении t меньше толщина расплава, и при охлаждении образца оптически бесконечный слой исчезает раньше, зондирующее излучение в затвердевшем расплаве ослабляется меньше и достигает сильно рассеивающей керамики с более высоким отражением. Это ведет к более высоким значениям R по сравнению с более толстым слоем затвердевшего расплава при одних и тех же значениях $T_{эф}$.

Для всех исследованных керамик наблюдалось переохлаждение расплава, обычно составлявшее 60...100 К. Оно вызвано интенсивным сбросом энергии излучением и затратами времени на образование достаточного количества зародышей кристаллической фазы при нуклеации.

Наряду с общими чертами, присущими всем тугоплавким оксидам, для каждого из них отмечаются характерные особенности. Например, адсорбированная влага, $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, образующиеся на поверхности образцов MgO под влиянием выдержки при комнатной температуре, дают широкую полосу поглощения и уменьшения отражательной способности в области 2.5...4 мкм. В начальной стадии нагрева адсорбированная влага удаляется, $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$ разлагаются и вновь образуется MgO .

Для керамики из Al_2O_3 k твердой фазы в области высокой прозрачности вблизи температуры плавления равен примерно 0.16 см^{-1} , в то время как коэффициент рассеяния $\beta \approx 250 \text{ см}^{-1}$. В расплаве же $k \approx 300 \text{ см}^{-1}$, а рассеяния нет. Это означает, что толщина слоя, определяющего терморadiационные характеристики, в твердой фазе вблизи температуры плавления будет порядка 1.2 мм, в то время как в расплаве вблизи температуры плавления порядка 0.17 мм. Проведенные на основе созданной модели расчеты радиационно-кондуктивного теплопереноса для керамики из Al_2O_3 показали, что при $q = 2 \cdot 10^3 \dots 6 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$ вплоть до достижения температуры плавления на поверхности терморadiационные характеристики определяются слоем, толщина которого много больше, чем толщина прогретого слоя. По мере увеличения толщины расплава из-за скачка k при плавлении Al_2O_3 ситуация начинает меняться.

Выполнен большой объем исследований терморadiационных характеристик керамик из кубического оксида циркония, стабилизированного 18 мол. % оксида кальция (ZrO_2-CaO) или 8 мол. % оксида иттрия ($ZrO_2-Y_2O_3$). Типичные значения q составляли примерно 1000 Вт/см^2 . При нагреве в воздухе расплав (ZrO_2-CaO) толщиной около 0.15 мм являлся оптически бесконечным на всех исследованных длинах волн при температуре плавления и выше. При его затвердевании происходит скачкообразное уменьшение k и оптическая бесконечность слоя исчезает. При нагреве в вакууме вследствие потери кислорода поглощение расплава становится много больше, чем при нагреве в воздухе, расплав “чернеет”. “Чернеет” также прилегающий к расплаву слой керамики. Высокие значения k сохраняются в затвердевшем расплаве и почерневшей керамике в процессе охлаждения, хотя с уменьшением температуры величина k несколько уменьшается, и при определенной температуре в затвердевшем расплаве исчезает оптически бесконечный слой.

В экспериментах с керамикой ($ZrO_2-Y_2O_3$) при той же q было обнаружено, что предварительно оплавленные и затвердевшие слои расплава толщиной около 0.5 мм при нагреве становятся оптически бесконечными на всех длинах волн еще до достижения температуры плавления. В этих исследованиях впервые было применено ступенчатое увеличение мощности греющего излучения при одновременном увеличении общего времени нагрева. Это позволило уменьшить перепад температур в отражающем слое, приблизить получаемые при нагреве значения отражения к значениям для тех же эффективных температур, получаемым при охлаждении образца, и путем осреднения обоих получить величину отражательной способности, близкую к характеристике изотермического слоя.

В процессе исследований керамики ($ZrO_2-Y_2O_3$) получено, что в интервале от 0.5 до 3.5 мкм слой расплава толщиной 250...500 мкм является оптически бесконечным слоем и остается таким после затвердевания в процессе охлаждения вплоть до 2700 К.

Результаты численного моделирования показали, что влияние различий в температурном распределении внутри расплавленного слоя перед началом охлаждения на характер затвердевания является несущественным. Формирование температурного плато при затвердевании Al_2O_3 объясняется наличием двухфазной зоны. Вследствие этого температура поверхности и затвердевающего в этой зоне расплава остаются постоянными и равными температуре затвердевания в течение значительной части времени кристаллизации. Эксперименты с Al_2O_3 подтвердили сделанные на основании результатов расчетов выводы о необходимости учета образования двухфазной зоны при быстром затвердевании тугоплавких оксидов. Экспериментально установлено, что двухфазная зона может образовываться при

быстрой кристаллизации как тонкого (0.25...0.4 мм), так и толстого (3...4 мм) расплавов. Однако при кристаллизации тонких слоев Al_2O_3 протяженные горизонтальные участки на плато затвердевания отсутствовали для всех длин волн, а при кристаллизации толстых слоев горизонтальные участки на плато не обнаруживались только в области наибольшей прозрачности от 2 до 3.5 мкм.

Наиболее показательным оказался эксперимент с образцами ($\text{ZrO}_2\text{-CaO}$) в воздухе и вакууме. Полученные микрофотографии поперечного скола затвердевшего расплава показали, что затвердевание в воздухе примыкающего к поверхности слоя толщиной около 70 мкм происходило в виде образования отдельных дендритных кристаллов звездообразной формы с размерами от 10 до 50 мкм без какой-либо преимущественной ориентации, с пустотами между ними. Это означает, что данный слой кристаллизовался при объемном зародышеобразовании с существованием двухфазной зоны. Из-за высоких значений k при нагреве в вакууме затвердевание начиналось на поверхности, где переохлаждение было максимальным. Зерна росли внутрь, внешний, примыкающий к поверхности слой, и двухфазная зона, наблюдавшиеся при кристаллизации в воздухе, отсутствовали.

Основной вывод, сделанный на основании экспериментальных исследований керамик из четырех тугоплавких оксидов и результатов численного моделирования для оксида алюминия, заключается в том, что отражательные и излучательные характеристики, получаемые при интенсивном поверхностном нагреве, в области полупрозрачности не являются физическими свойствами вещества или материала, которые можно отнести к температуре поверхности или какой-либо другой температуре, а зависят от температурного поля в приповерхностном слое, определяемого, в свою очередь, плотностью греющего потока и временем нагрева.

СЕКЦИЯ 6

ТЕХНИКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

НОВЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Архестов Р.Х., Таова Т.М.

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова», Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

E-mail: alch@kbsu.ru

Важнейшим этапом и составной частью научных исследований является совершенствование существующих и создание новых методов, приборов и устройств. Это направление по разработке и созданию новых приборов и устройств для изучения поверхностных явлений и теплофизических свойств жидких металлов и их сплавов, заложенное П.П. Пугачевичем совместно с профессорами МГУ В.К. Семенченко и Н.Л. Покровским [1,2], получило всеобщее признание в научном мире. Оно было затем продолжено и развито в КБГУ, г. Нальчик, (проф. Х.Б. Хоконов и Б.Б. Алчагиров с сотр.), в ЧИГУ и ЧГУ, г. Грозный, (проф. Х.И. Ибрагимов и Р.Х. Дадашев с сотр.), а также в Екатеринбурге, Новосибирске, Киеве и других научных центрах СССР и России [3].

В частности, для изучения физико-химических свойств жидкометаллических растворов чаще других используются гравитационные приборы конструкции П.П. Пугачевича [2], а также различные варианты современных комбинированных приборов для совместного измерения свойств – плотности, поверхностного натяжения, работы выхода электрона, смачиваемости, электрической проводимости и др.

Первые работы по измерению ПН металлических растворов, выполненные в СССР Б.П. Берингом и Н. Л. Покровским [4] в лаборатории В. К. Семенченко, опубликованные в 1936г., были основаны на применении метода максимального давления в капле.

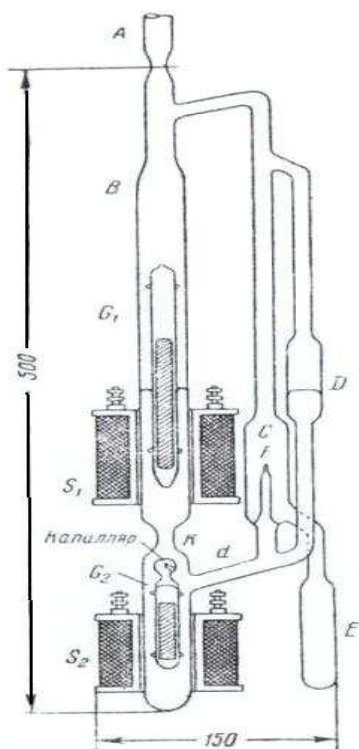


Рис. 1. Электромагнитный прибор
А.М. Диденко и Н.Л. Покровского

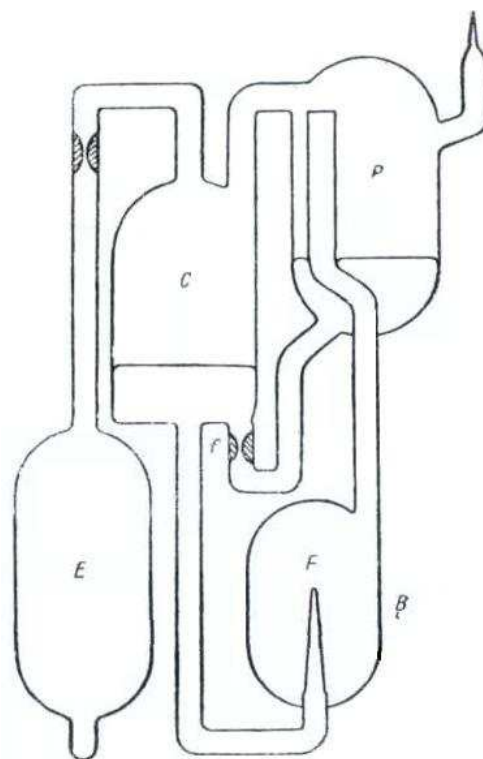


Рис. 2. Гравитационный прибор
П.П. Пугачевича

В приборе Б. П. Беринга [5], сконструированном для изучения ПН ртути, давление в капле ртути создавалось не газом, а весом столба исследуемой порции ртути, изменение высоты которой, а следовательно, и давления в капле, осуществлялось с помощью системы железных поплавков и соленоидов, по этой причине получивших название «электромагнитных» приборов, рис. 1.

П. Пугачевич [2] разработал конструкцию прибора (рис. 2), получившего название гравитационного, с использованием которого было произведено значительное количество измерений ПН ртути и амальгам.

В данной работе схематически представлены некоторые из новых приборов для изучения теплофизических свойств жидкометаллических растворов и соединений с участием щелочных металлов - перспективных материалов нового тысячелетия [6], рис. 3-7.

1. Приборы для измерения плотности металлических растворов: пикнометр для прецизионных измерений плотности жидкостей

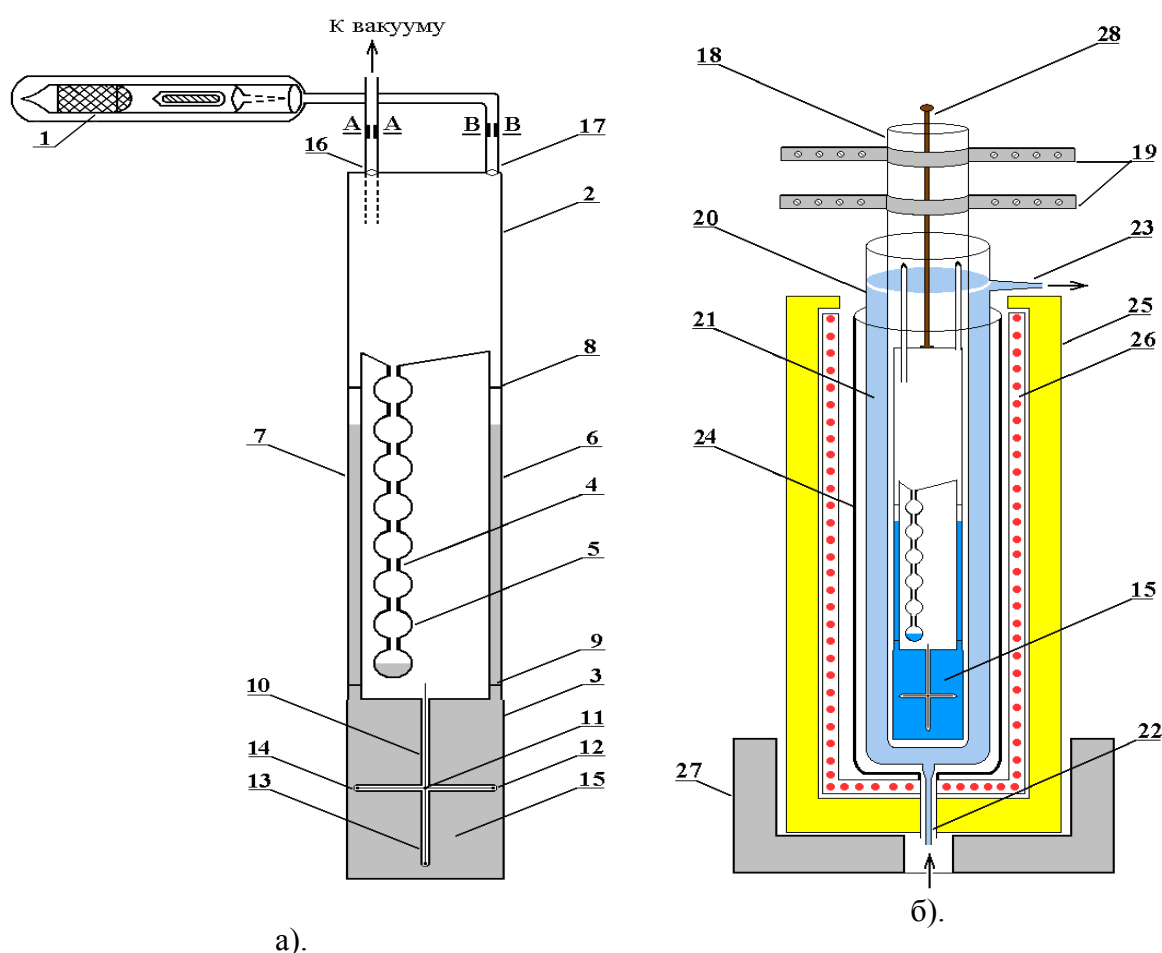


Рис. 3. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для прецизионных измерений плотности жидкостей в широкой области температур [7]: **а).** 1–заправочный бункер; 2 и 3–верхний и нижний отсек; 4–соединительный капилляр; 5–сферическая емкость; 6 и 7 – мерные капиллярные трубки; 8 и 9–ограничительные метки; 10–крестообразная тонкостенная трубочка для термопар; 11–14–расположение рабочих спаев четырех термопар внутри образца; 15–исследуемый образец; 16–трубка для присоединения прибора к сверхвысоковакуумной установке; 17– рубка для заправки; **б).** Термостат для размещения пикнометра: 18 – длинная труба; 19–хомут–держатель; 20–труба; 21–термостатированная жидкость; 22 и 23–патрубки; 24–медная труба для «сглаживания» температурного поля; 25 – теплоизолирующая труба; 26 – печь; 27 – платформа; 28 – шток

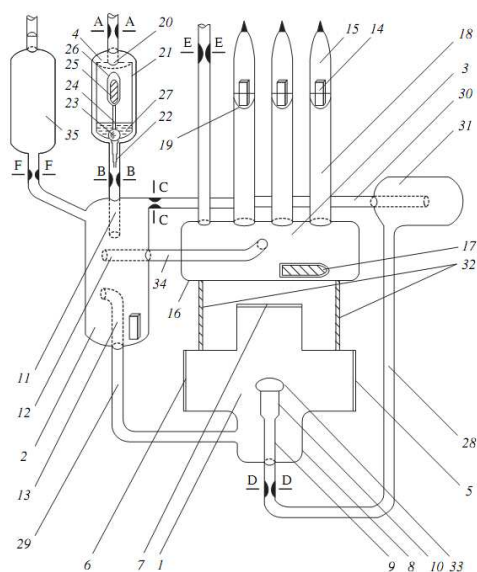


Рис. 4. Прибор для изучения поверхностного натяжения жидких металлических растворов с повышенной упругостью собственных паров [8]

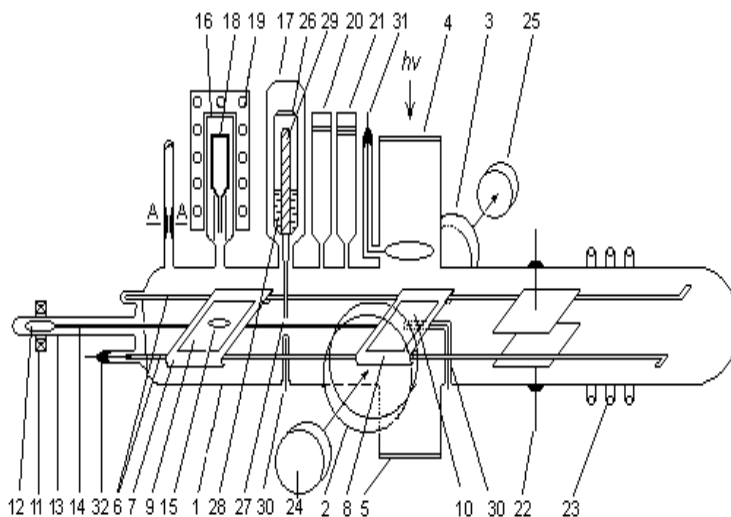


Рис. 5. Прибор для совместного измерения плотности, поверхностного натяжения, работы выхода электрона металлов и сплавов, а также смачиваемости ими твердых поверхностей [9]

Обозначения к рис. 4: 1 - измерительный отсек; 2 - камера смешения; 3 - узел подачи добавляемого компонента; 4 - система загрузки прибора компонентом с повышенной упругостью паров; 5-7 - оптические окна; 8 - нижний стакан измерительного отсека; 9 - трубка для подачи расплава в чашечку 10; 11-13 - трубки для подачи компонентов в камеру смешения; 14 - добавляемый компонент; 15 - ампула с стеклянной перегородкой 19; 16 - камера; 17 - боек; 18 - трубки; 20 - трубка для подачи металла; 21 - стакан; 22 - капилляр; 23-26-детали затвора для удержания жидкого компонента 27 в системе загрузки; 28-30, 34 - коммуникационные трубки; 31 - вентильная камера для подачи растворов в измерительную камеру; 32 - стеклянные стержни; 33 - "большая" капля; 35 - разгрузочная ампула.

Обозначения к рис. 5: 1 – корпус; 2–5 – оптические окна; 6 – направляющие рельсы; 7, 8 – подвижные каретки с боковыми «захватами» рельсов; 9, 10 – подложки; 11 – кольцевой электромагнит; 12 – железный стержень-толкатель; 13 – осесимметричная с трубой 1 стеклянная трубка-направляющая; 14 – стальная игла-сцепка; 15 – чашечка для капли; 16, 17 – загрузочные бункеры; 18 – ампула-испаритель; 19 – печь; 20, 21 – манометрические датчики; 22 – электроды для возбуждения низкотемпературной плазмы; 23 – витки высокочастотного индуктора; 24 – осветитель; 25 – фотокамера; 26 – ампула; 27 – капилляр; 28 – жидкометаллический образец; 29 – металлический стержень-затвор; 30 – тонкостенные капилляры-карманы для термопар; 31 – анод; 32 – катод.

3. Приборы для измерения плотности, поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлических расплавов в полном концентрационном интервале составов

Для изучения концентрационной зависимости ПН $\sigma(x)$ и РВЭ $\phi(x)$ жидкометаллических систем созданы приборы, позволяющие определять $\rho(x)$, $\sigma(x)$ и $\phi(x)$ в полном интервале составов при одной заправке их чистыми компонентами [10-16]. Конструкции приборов показаны на рис. 6 и 7, позволяющие получить некоторое представление о них. В первом из приборов [13] использован метод максимального давления в капле для определения $\sigma(x)$ и ареометрический метод – для определения $\rho(x)$.

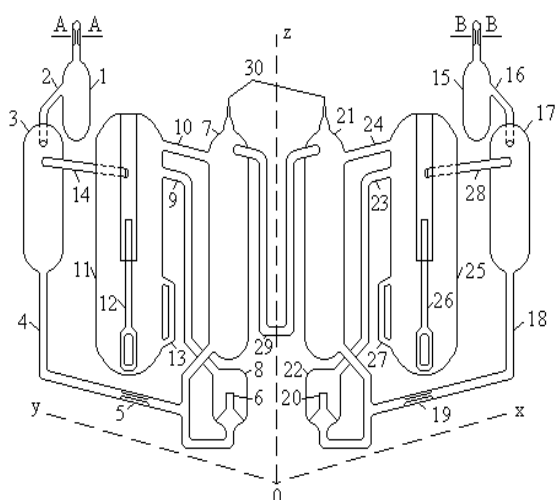


Рис. 6. Устройство для определения плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов

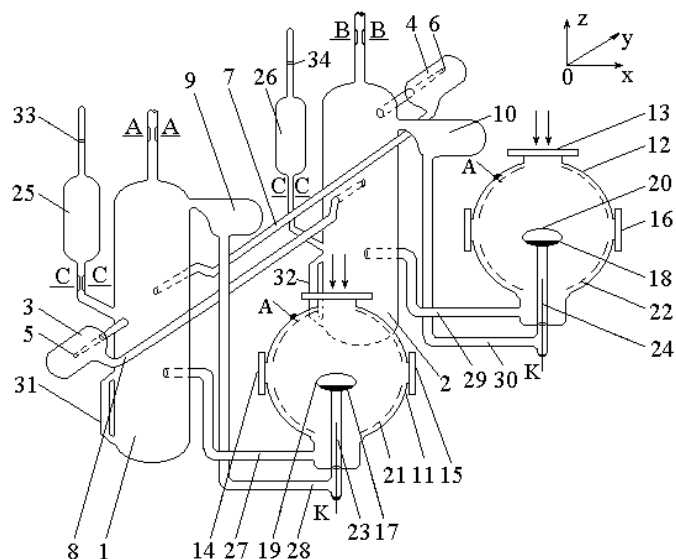


Рис. 7. Прибор для изучения ПН и РВЭ многокомпонентных растворов

Обозначения к рис. 6: 1, 15 – заправочные бункеры; 3, 17 – напорные емкости; 6, 20 – измерительные капилляры; 7, 21 – манометрические баллоны; 11, 25 – ареометрические камеры; 12, 26 – ареометры; 13, 27 – капиллярные отводы; 2, 4, 9, 10, 14, 16, 18, 23, 24, 28 – коммуникационные трубки; 29 – микробюретка.

Обозначения к рис. 7: 1,2 - резервуары для компонентов А и В; 3,4 - затворы; 5, 6 - капельницы; 7,8- калиброванные капилляры; 9,10 - мерные объемы; 11,12- измерительные камеры; 13 - кварцевые окна; 14-16 - оптические окна для фотографирования капель; 17,18- подложки для формирования капель; 19,20- капли расплавов; 21-24- аноды АН и катоды К; 25,26 - ампулы с отработанными металлами; 27-30 - коммуникационные трубки; 31, 32 - откалиброванные капилляры для оценки углов смачивания (из той же трубки, что и капилляры 7,8); 33, 34 - тонкостенные сферические перегородки.

Второй прибор [13] позволяет определять ПН методом большой капли, а РВЭ - фотоэлектрическим методом Фаулера в полном интервале составов. Использование новых приборов позволило в 2-3 раза сократить количество расходуемых щелочных металлов и время измерений при одновременном понижении в 1,5 раза относительной погрешности определения ПН и РВЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-00121 а.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Семенченко. *Поверхностные явления в металлах и сплавах*. ГИ ТТЛ., М., 1957.
2. П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, И.А. Лавыгин. *Поверхностные явления в полимерах*. Химия, М., 1982.
3. Б.С. Карамурзов, Х.Б. Хоконов, Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев. *Вопросы истории науки и техники. Итоги и перспективы развития сотрудничества между Кабардино-Балкарским и Чеченским государственными университетами в области физической науки и подготовки научно-педагогических кадров*. М., 7. 2012.
4. Б.П. Беринг, Н.Л. Покровский. *ЖФХ*. 7, 4 (1936) 509.
5. В.К. Семенченко, Б.П. Беринг, Н.Л. Покровский. *ЖФХ*. 8, 3 (1936). 364.

6. Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов. *Сб.: Физика и химия перспективных материалов*. КБГУ, Нальчик, 1998.
7. Б.Б. Алчагиров, Д.Х. Альбердиева, В.Г. Горчханов, Л.Р. Фокин, Р.Х. Архестов, З.А. Кегадиева. *Приборы*. **11**, **161** (2013) 18.
8. А.Б. Алчагиров, Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов. *ПТЭ*. **3** (2003) 138.
9. Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова, Р.Х. Архестов, А.Г. Мозговой, З.А. Коков. *ПТЭ*. **3** (2009) 148.
10. Х.И. Ибрагимов, Р.Х. Дадашев. *Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов*. К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. СОГУ, Орджоникидзе, 1989.
11. Х.Х. Калажоков, Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов. *Способ определения работы выхода электрона поверхности образца*. А.С. № 131462. Бюллетень изобретений. 20, 1987.
12. Б.Б. Алчагиров. *Устройство для определения поверхностного натяжения жидких щелочных металлов и их сплавов*. А. С. № 1469318 (СССР). Бюллетень изобретений. 12, 1989.
13. А.Б. Алчагиров, Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов. *Прибор для определения поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлических растворов в полном концентрационном интервале составов*. Патент № 2086957 от 10.08.1997.
14. В.В. Alchagirov, F.F. Dysheкова. *Instr. and Exper. Techn.* **57**, **1** (2014) 75.
15. В.В. Alchagirova, Z.A. Kegaduevaa, D.Kh. Al'berdievaa, V.G. Gorchkhanova, R.Kh. Arkhestova, L.R. Fokin. *Instr. and Exper. Techn.* **57**, **4** (2014) 503.
16. Б.Б. Алчагиров, Д.Х. Альбердиева, Р.Х. Архестов, В.Г. Горчханов, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова. *Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью насыщенного пара металлов и сплавов*. Патент № 2511277 от 9.02.2014.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ УСКОРЕНИЙ И СИЛ

Лепешкин А.Р.

ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»,
Россия, 111116 г. Москва, ул. Авиамоторная, 2.
E-mail: lepehkin.ar@gmail.com

Исследование теплофизических свойств: температуропроводности и теплопроводности металлических материалов в поле действия центробежных ускорений и сил [1, 2] и виброускорений имеет важное значение для авиакосмической техники. Характеристики температуропроводности материалов используются при расчете теплового состояния лопаток и дисков ротора турбины. В [3] приводятся сведения по электронному явлению в металлах, которое было установлено опытным путем. В данных опытах подтверждается, что ускорения оказывают влияние на перемещение свободных электронов в металлах, в частности, при торможении [3]. В данной работе разработаны оригинальные методики и устройства с теплопроводниками для исследования температуропроводности и теплопроводности металлических материалов на разгонном стенде с использованием вакуумной камеры в условиях воздействия центробежных ускорений и сил, на установке с осевым нагружением в условиях влияния растягивающих сил и вибростенде в условиях воздействия виброускорений. Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводников в поле центробежных ускорений и сил и виброускорений. Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность теплопроводников увеличивается при увеличении частоты вращения или виброускорений по

сравнению со статическим состоянием. В исследуемом явлении температуропроводности присутствуют несколько составляющих: действие центробежного ускорения и центробежной растягивающей нагрузки и виброускорений. Таким образом, указанные физические эффекты повышения температуропроводности значительно связаны с увеличением электронной проводимости металла под действием центробежных ускорений или виброускорений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Р. Лепешкин. *Сборник трудов конференции “Актуальные проблемы физики”*. 11-15 ноября. М.: ФИАН. 2012. С. 65-66.
 2. А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков. *Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил. Патент 2235982 РФ*, опубл. 20.04.2011, Бюл. № 11.
 3. В.Л. Гинзбург. *Памяти А.А. Андропова*. Изд-во АН СССР, М., 1955.
-

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ 1

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА И РЕГЕНЕРАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Ameer Abed Jaddoa, Захаров А.А., Билалов Т.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.
E-mail: gum@kstu.ru*

В работе изучено влияние термодинамических параметров сверхкритического диоксида углерода на процессы производства и регенерации различных катализаторов. Определены оптимальные параметры проведения этих процессов исходя из растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода.

Технологические процессы, основанные на использовании сверхкритических флюидов (СКФ), являются процессами следующего поколения, которые кардинальным образом превосходят традиционные процессы. Уникальные свойства СКФ обеспечивают резкое повышение эффективности и экономичности, а также экологической чистоты технологии. Кроме того, уже сейчас в СКФ-средах реализуются технологии, которые ранее были вообще невозможны в промышленных масштабах или являлись крайне вредными для экологии. Это обусловлено наличием аномального роста восприимчивости системы «жидкость-пар» в области, наиболее интересной с точки зрения применения сверхкритических флюидов, когда незначительные изменения давления вещества приводят к существенным изменениям его плотности и растворяющей способности. Это, в свою очередь, создает уникальную возможность использования сверхкритических флюидов в каталитической химии, в частности, в таких небезопасных с экологической точки зрения процессах как производство и регенерация катализаторов.

Так, существующим и широко применяемым методом производства катализаторов является метод пропитки, который имеет ряд существенных недостатков, таких как потери активного металла с раствором, неравномерность распределения активных центров металла по носителю в случае опрыскивания носителя раствором и общее снижение активности катализатора в случае пропитки с упариванием раствора. Основными растворителями в рамках этого метода являются различные кислоты, пары которых оказывают вредное воздействие на окружающую среду.

Одним из вариантов решения этой проблемы является осуществление процесса пропитки пористой структуры подложки с использованием сверхкритических флюидов, что позволяет получать равномерное распределение целевого вещества как на поверхности носителя, так и в объеме его пор с минимальными потерями целевой компоненты.

Обзор опубликованных по данной тематике работ свидетельствует о наличии довольно большого числа металлоорганических комплексов благородных металлов, достаточно хорошо растворяющихся в сверхкритическом диоксиде углерода

Однако практически все эти комплексы содержат атомы серы и фосфора, часто негативно влияющие на работу катализатора. Поэтому с нашей точки зрения было бы более целесообразным использовать комплекс, не содержащий данных элементов. С другой стороны, этот комплекс должен быть достаточно устойчивым, легко синтезируемым и обладать невысокой температурой разложения. Всем вышеперечисленным требованиям довольно полно удовлетворяет бензонитрильный комплекс хлорида палладия $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$. Синтез катализатора проводился на экспериментальной установке, позволяющей проводить процесс импрегнации в статическом режиме. Результаты экспериментов представлены на рис. 1

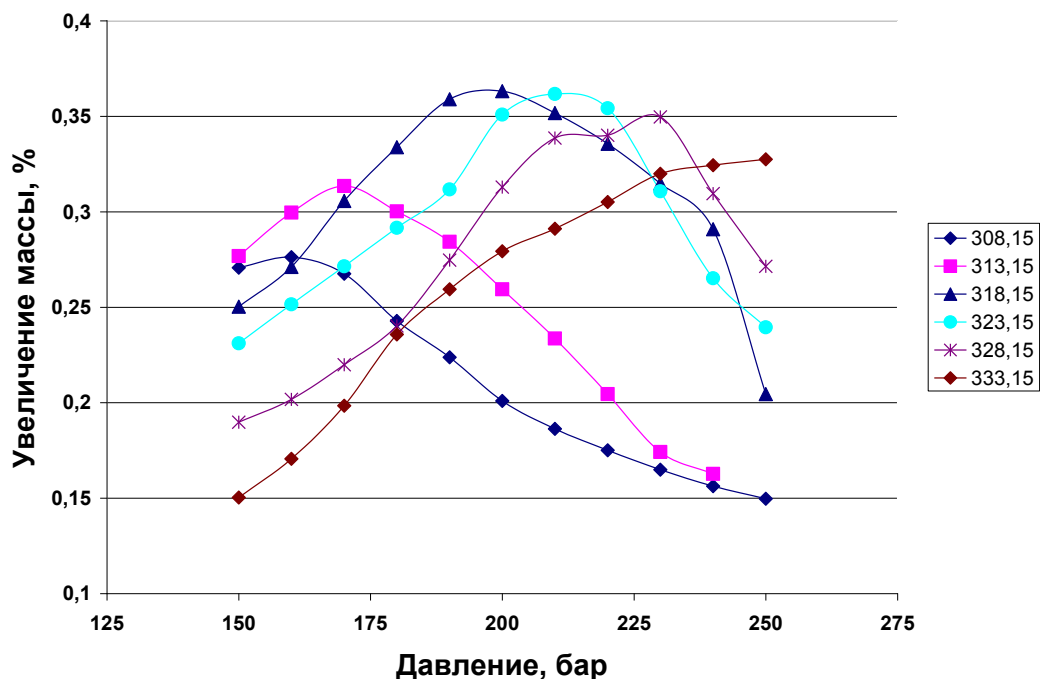


Рис. 1. Кинетика пропитки носителя катализатора бензонитрильным комплексом хлорида палладия в интервале температур от 308,15 до 333,15 К и давлений от 150 до 250 бар

Из рисунка видно, что с ростом температуры и давления закономерно степень пропитки увеличивается, проходит через максимум и начинает снижаться. Это объясняется тем, что при более высоких значениях температуры и давления флюида плотность последнего достаточно высока, что не позволяет провести сброс давления из ячейки с требуемой интенсивностью. При этом в интервале температур 318,15 и 323,15 К и при давлениях от 200 до 210 бар наблюдается максимальная степень пропитки носителя.

Другой важной проблемой каталитических процессов является снижение активности и селективности катализаторов вследствие их дезактивации. Причины дезактивации катализаторов, обусловленные условиями их эксплуатации – отравление каталитическими ядами, агрегация частиц активного металла, накопление механических примесей, являются хорошо изученными и на практике предупреждаются тщательной очисткой сырьевых потоков, применением ловушек каталитических ядов, фильтрующих устройств, соблюдением оптимальных режимов реакции и регенерации.

Дезактивация путём зауглероживания поверхности катализатора обусловлена побочными реакциями, протекающими параллельно целевой, определяет экономику процесса в целом, так как отвечает за межрегенерационный период работы катализатора, срок его службы.

Используемый сегодня метод паровоздушной регенерации катализаторов при 450°C и более не позволяет очищать всю поверхность катализатора, ухудшает его свойства и уменьшает межрегенерационные циклы катализаторов. Кроме того, этот метод требует использования адиабатических реакторов, так как регенерация катализатора при столь высоких температурах может проводиться именно в них. Без регенерации селективные катализаторы работают не более 1 года. Отработанный катализатор, регенерация которого экономически не оправдана, отправляют на утилизацию, процесс которой также экологически вреден.

В качестве альтернативы процесса паровоздушной регенерации возможно применение сверхкритических флюидных растворителей, способных экстрагировать загрязнитель из пор каталитической системы, не нанося ей вреда и существенно продлевая срок службы катализатора, что обеспечивается подбором оптимального флюидного экстрагента и

полярного соразворителя, которые в конечном итоге позволят проводить процесс экстракции загрязнителя при более низких температурах.

Эффективность процесса регенерации смеси катализаторов гидроочистки керосина DN-3531 и Criterion 514 при различных термодинамических параметрах сверхкритического диоксида углерода представлена на рис. 2.

Из рисунка видно, что наиболее эффективно процесс регенерации проходит при температуре 383 К и давлении 30 МПа, что объясняется возрастанием растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода с ростом температуры. При этом дальнейшее повышение температуры процесса не целесообразно, поскольку, во-первых, экономически не выгодно, а во-вторых не приведет к существенному увеличению эффективности, что также видно из рисунка. В дальнейшем планируется изучить влияние различных соразворителей на эффективность этого процесса.

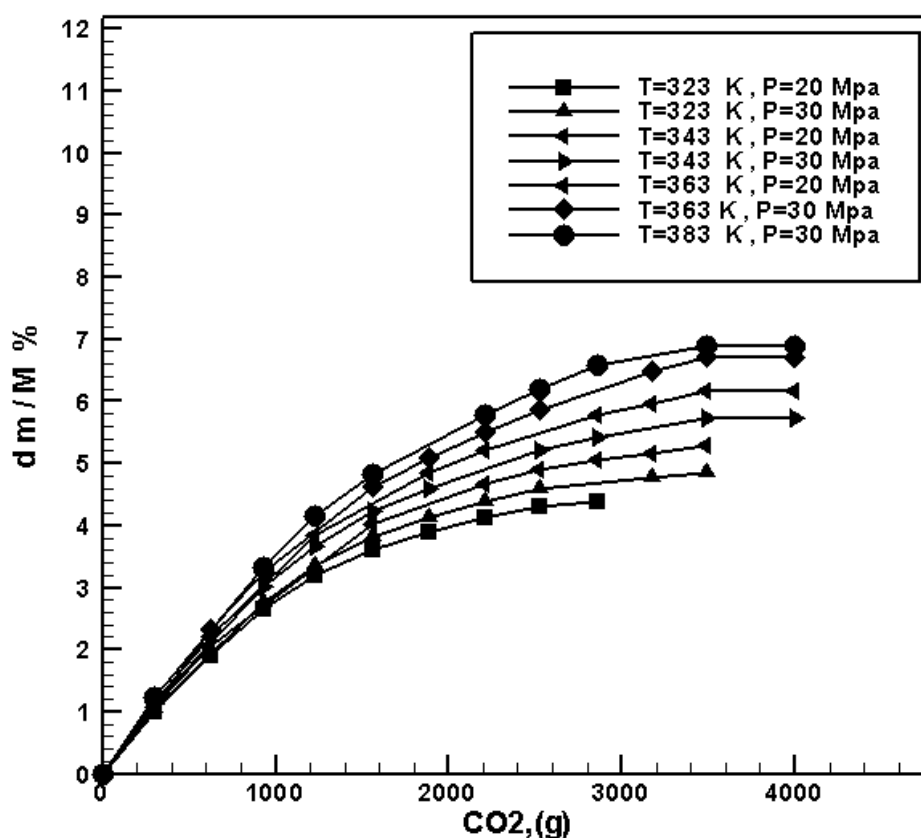


Рис. 2. Регенерация смеси катализаторов гидроочистки керосина DN-3531 и Criterion 514

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.К. Боресков. *Гетерогенный катализ*. М.: Наука, 1986. 298 с
2. И.П. Мухлёнов, Е.И. Допкина, В.И. Дерюжина, В.Е. Сороко. *Технология катализаторов*. Химия, Л., 1989.
3. Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. *Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров*. ФЭН, Казань, 2000.
4. Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров. *Производство и регенерация катализаторов*. Lambert Academic Publishing, 2011.

ЛИНИЯ ZENO КАК ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР ОЦЕНКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Клинов А.В., Анашкин И.П.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Российская Федерация, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.
E-mail: anashkin.ivan@gmail.com*

Одной из основных проблем применения методов молекулярной динамики и Монте Карло при вычислении теплофизических свойств веществ является недостаточная точность описания межмолекулярного взаимодействия. Для описания межмолекулярного взаимодействия находят применения множество модельных потенциалов, например, потенциал Леннард-Джонса, потенциал Букингема. При этом нет единого подхода для определения значений параметров данных потенциалов.

Как показали численные эксперименты, положение линии Zeno оказывается достаточно чувствительным к особенностям межмолекулярного взаимодействия. Поэтому в данной работе предлагается определять значения параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия на основе сопоставления рассчитанного и экспериментального положения линии Zeno. Данный подход был опробован на одноцентровых моделях межмолекулярного взаимодействия. Важной особенностью разработанного метода определения параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия является возможность независимого определения двух параметров σ (размера молекул) и ϵ (силы взаимодействия) во многих широко используемых модельных потенциалах межмолекулярного взаимодействия.

Для потенциала Карра-Коновалова и степенного потенциала определены корреляции, связывающие параметры потенциала с температурой, плотностью Бойля и свойствами в критической точке. Описание межмолекулярного взаимодействия одним сферически-симметричным модельным потенциалом достаточно грубо, однако позволяет с достаточной точностью описывать свойства благородных и двухатомных газов.

Использование многоцентровой схемы взаимодействия позволило добиться большей точности описания термодинамических свойств. Разработанный метод успешно применялся для определения параметров межмолекулярного взаимодействия углеводородов. Использовалось приближение анизотропного потенциала и свойство переносимости параметров взаимодействия функциональных групп в рамках одного гомологического ряда. Результаты моделирования показали, что найденные по разработанному методу параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия позволяют с высокой точностью рассчитывать PVT свойства в широкой области состояния, в том числе и на линии фазового равновесия.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ Н-ПРОПАНОЛ–Н-ПЕНТАН

Базаев Э.А., Базаев А.Р., Карабекова Б.К.

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Россия,
367030, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 39-а.
E-mail: emilbazaev@gmail.com*

Исследования взаимопревращений агрегатных состояний жидкость \rightleftharpoons пар и связанных с ними критических свойств технически важных бинарных смесей, состоящих из полярных и

неполярных компонентов, и отличающихся температурами кипения, в широком диапазоне температур и давлений, представляют интерес для развития теории растворов и необходимы для усовершенствования техники и технологий [1-7]. Так, например, эффективность паросиловых энергетических установок зависит, кроме прочих факторов, от полноты знания и учета свойств рабочего вещества в рабочих циклах и конструкции [7]. Использование гомогенных смесей, состоящих из низкокипящих и высококипящих теплоносителей, в качестве рабочих веществ существенно расширяет диапазон рабочих параметров энергоустановок и способствует унификации их тепломеханического оборудования, что экономически целесообразно [8]. Экспериментальные данные о фазовых превращениях (ФП) и критическом состоянии (КС) подобных смесей несут фундаментальную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия и важны для создания единого уравнения состояния системы жидкость–пар.

Авторы не располагают необходимыми для сравнения литературными данными о ФП и критических свойствах смеси н-пропанол–н-пентан.

Цель данной работы – определение значений параметров точек ФП жидкость \rightleftharpoons пар по изломам и изгиба мизохор зависимости давления от температуры для смеси н-пропанол–н-пентан различных значений состава методом безбалластного пьезометра постоянного объема [9].

Полученные экспериментальные значения параметров точек ФП жидкость \rightleftharpoons пар и критических точек (выделены жирным шрифтом) приведены в таблице 1.

Зависимость давления от температуры, плотности и состава смеси вдоль кривой сосуществования описана трехпараметрическим полиномиальным уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости по степеням плотности, температуры и состава:

$$Z = p / RT \rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j,$$

$$\text{откуда } p = RT \rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right],$$

здесь: a_{ijk} – коэффициенты; ρ_m – молярная плотность (моль/м³); $\omega = \rho / \rho_k$, $\tau = T / T_k$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно; x – концентрация н-пентана (мольные доли); $R = 8,314$ – универсальная (молярная) газовая постоянная (Дж/моль·К).

Коэффициенты уравнения a_{ijk} определены методом наименьших квадратов. Средняя относительная погрешность отклонений рассчитанных значений давления от экспериментальных не превышает 0,5%.

Зависимость давления от температуры и состава на линии насыщения вдоль критических изохор и критическую линию смеси иллюстрирует рис.1. На рис.2 показан характер концентрационной зависимости критических параметров.

Таблица 1. Параметры точек ФП и КС смеси н-пропанол–н-пентан.

T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³
x=0,0			x=0,0			x=0,5		
434,45	0,70	658,12	471,15	1,58	33,88	318,15	0,16	663,62
438,00	0,76	652,80	458,95	1,23	25,81	351,15	0,36	631,50
447,00	0,94	638,59	447,85	0,96	19,81	368,15	0,52	612,81
462,65	1,33	611,92	x=0,2			384,15	0,73	592,01
478,65	1,84	580,93	452,15	1,25	25,01	393,15	0,86	579,06
485,15	2,09	567,01	479,15	2,32	53,11	395,15	0,89	576,66
492,15	2,38	550,99	499,65	3,41	91,51	400,15	0,98	570,83
494,45	2,48	545,28	507,15	3,92	114,44	408,15	1,12	560,46
501,00	2,79	528,55	513,15	4,43	146,39	410,15	1,18	558,11
507,15	3,11	511,22	515,05	4,64	175,69	431,15	1,72	520,36
509,45	3,24	504,01	515,25	4,66	179,62	437,15	1,90	509,16
510,65	3,30	500,38	515,65	4,71	189,71	454,80	2,53	469,98
517,00	3,68	478,17	516,05	4,78	213,22	459,75	2,75	457,49
520,95	3,92	462,63	516,15	4,79	220,17	461,85	2,84	452,82
524,55	4,16	446,23	516,15	4,82	245,56	466,15	3,02	442,34
529,85	4,53	416,20	516,15	4,82	259,29	473,15	3,34	417,11
532,35	4,72	396,75	516,15	4,83	262,99	477,15	3,54	399,11
533,75	4,82	383,56	516,15	4,83	265,00	483,15	3,86	370,56
535,65	4,97	358,72	516,15	4,83	272,46	486,15	4,05	345,21
536,22	5,01	345,13	516,15	4,82	290,64	488,65	4,20	325,86
536,68	5,04	318,14	515,55	4,82	306,95	489,55	4,25	319,31
536,78	5,05	294,90	514,85	4,81	318,92	491,15	4,34	299,20
536,81	5,05	282,21	513,65	4,76	341,44	492,55	4,39	282,83
536,83	5,05	276,01	513,45	4,74	344,23	493,15	4,40	270,99
536,85	5,06	273,23	512,85	4,71	350,76	493,15	4,40	260,15
536,84	5,05	266,83	510,25	4,53	378,89	493,15	4,40	252,50
536,82	5,05	251,90	509,65	4,49	383,72	493,15	4,40	251,09
536,70	5,04	228,56	508,65	4,42	391,58	493,15	4,39	241,88
536,00	4,99	197,66	503,65	4,12	419,17	493,15	4,38	224,40
534,55	4,85	170,88	490,15	3,39	471,26	493,15	4,37	210,54
531,45	4,64	150,20	478,15	2,85	504,78	493,15	4,36	200,70
530,15	4,54	144,20	458,15	2,11	549,17	493,15	4,32	183,14
520,95	3,91	111,40	438,95	1,54	584,46	492,65	4,25	165,39
508,15	3,17	80,01	429,15	1,31	598,54	492,15	4,18	154,73
497,75	2,63	61,70	415,75	1,03	618,68	491,15	4,08	144,34
485,90	2,12	46,83	400,15	0,77	640,00	486,15	3,75	122,11
478,70	1,84	39,92	381,85	0,56	663,76	477,15	3,22	96,07

Продолжение таблицы 1

T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³
x=0,5			x=0,8			x=1,0		
474,15	3,07	89,12	475,65	3,82	247,56	433,15	1,89	439,49
467,15	2,69	72,80	476,15	3,82	240,00	438,15	2,05	428,00
464,85	2,60	67,70	475,65	3,82	235,27	443,15	2,23	415,44
453,15	2,05	51,26	475,65	3,82	220,15	448,15	2,41	401,47
444,15	1,68	40,63	475,45	3,81	214,37	453,15	2,61	385,55
433,15	1,29	30,11	474,85	3,77	193,62	458,15	2,82	366,61
413,15	0,71	15,60	474,15	3,72	181,26	463,15	3,05	342,06
x=0,8			473,75	3,70	176,45	468,15	3,29	299,26
305,05	0,13	631,08	473,15	3,67	170,20	469,70	3,37	232,00
312,65	0,15	623,57	471,65	3,59	156,43	468,15	3,29	170,56
324,20	0,20	611,05	469,15	3,46	140,67	463,15	3,05	130,82
334,25	0,25	601,01	460,55	3,02	106,72	458,15	2,82	109,96
353,55	0,40	575,90	445,45	2,38	74,06	453,15	2,61	95,07
372,15	0,63	553,38	436,15	2,03	58,66	448,15	2,41	83,40
394,65	1,01	524,70	415,15	1,37	36,88	443,15	2,23	73,83
410,15	1,34	499,43	393,85	0,87	22,66	438,15	2,05	65,75
425,45	1,74	469,31	x=1,0			433,15	1,89	58,79
447,25	2,51	419,94	373,15	0,59	537,42	428,15	1,73	52,73
463,15	3,19	363,07	378,15	0,66	530,88	423,15	1,59	47,38
467,15	3,39	346,37	383,15	0,74	524,14	418,15	1,46	42,62
469,65	3,52	333,35	388,15	0,82	517,18	413,15	1,33	38,37
472,15	3,65	316,19	393,15	0,91	510,00	408,15	1,21	34,56
474,15	3,74	299,95	398,15	1,00	502,55	403,15	1,10	31,11
475,25	3,79	279,78	403,15	1,10	494,82	398,15	1,00	28,00
475,55	3,80	273,34	408,15	1,21	486,75	393,15	0,91	25,18
475,65	3,80	271,05	413,15	1,33	478,31	388,15	0,82	22,62
475,65	3,80	270,09	418,15	1,46	469,44	383,15	0,74	20,29
475,65	3,82	270,85	423,15	1,59	460,08	378,15	0,66	18,17
475,65	3,82	259,20	428,15	1,73	450,14			

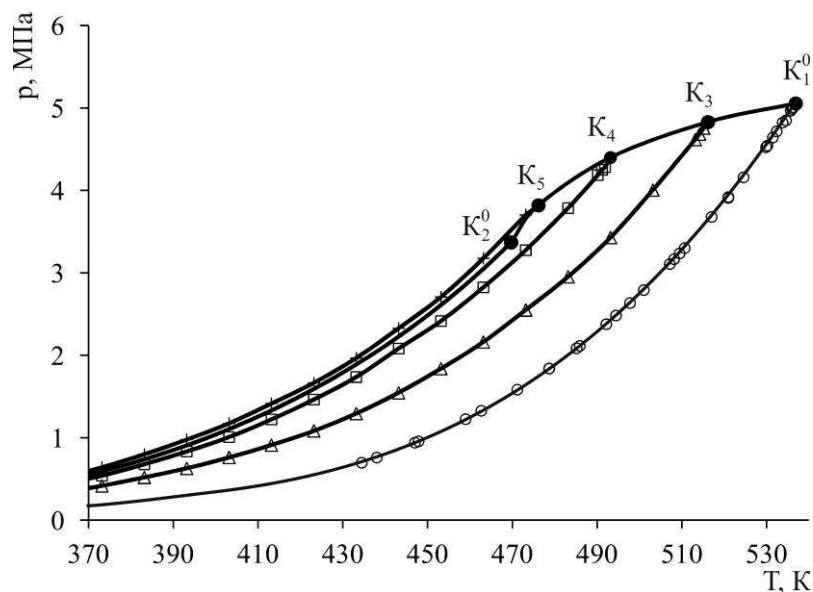


Рис.1. Зависимость давления от температуры и состава на линии насыщения вдоль критических изохор чистых компонентов и их смесей. K_1^0 , K_2^0 – КТ н-пропанола и н-пентана; K_3 - K_5 – КТ смеси состава x : 0.2, 0.5 и 0.8 мол.доли н-пентана соответственно; K_1^0 - K_2^0 – критическая линия смеси

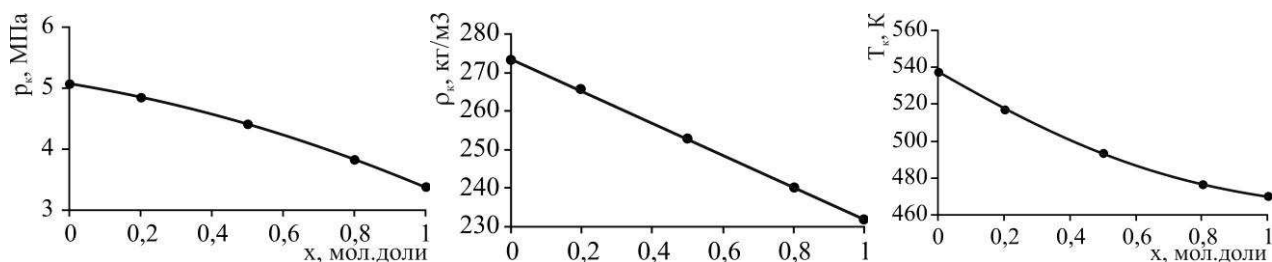


Рис.2. Зависимость критических параметров смеси p_c , ρ_c , T_c от состава

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. *Статистическая физика, ч.1, 3-е изд.* М., 1976.
2. Г. Стенли. *Фазовые переходы и критические явления.* Мир, Москва, 1973.
3. А.З. Поташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов.* Наука, Москва, 1982.
4. М.А. Анисимов. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.* Наука, Москва, 1987.
5. В.А. Кириллин, А.Е. Шейндлин. *Исследование термодинамических свойств веществ.* Госэнергоиздат, Москва, 1963.
6. С. Уэйлес. *Фазовые равновесия в химической технологии.* Мир, Москва, 1989.
7. И.И. Новиков. *Докл. АН СССР*, **335** (1994) 308.
8. В.А. Васильев, А.В. Крайнов, И.Г. Геворков. *Теплоэнергетика*. **5** (1996) 27.
9. А.А. Абдурашидова, А.Р. Базаев, Э.А. Базаев, А.М. Абдулагатов *ТВТ* **45 2** (2007) 208.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА В СТАБИЛЬНОМ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ (ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ)

Байдаков В.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики
УрО РАН, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 107а.
E-mail: baidakov@itp.uran.ru*

Коэффициенты переноса (самодиффузии D , сдвиговой вязкости η_s , теплопроводности λ) связывают потоки массы, импульса энергии в необратимых процессах с градиентами плотности, скорости, температуры. Особое место в ряду коэффициентов переноса занимает объемная вязкость η_b , которая характеризует диссипацию энергии при объемных деформациях. В случае разреженного газа коэффициенты переноса явно выражаются через молекулярные характеристики среды. В среде с произвольной плотностью они могут быть рассчитаны по формулам Грина-Кубо через интегралы от автокорреляционных функций соответствующих потоков [1].

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал о коэффициентах переноса технически важных веществ. Имеющиеся данные охватывают область устойчивых (стабильных) фазовых состояний. Известно, однако, что при фазовых переходах первого рода реализуются метастабильные состояния. Принципиальное отличие метастабильных фазовых состояний от стабильных – конечное время их существования, которое сокращается с увеличением пересыщения фазы. Теряя устойчивость относительно процесса зародышеобразования, метастабильная система сохраняет восстановительную реакцию на бесконечно малые возмущения до спинодали, которая определяется условиями

$$(\partial p / \partial V)_T = 0, \quad (\partial T / \partial s)_p = T / c_p = 0, \quad (1)$$

где p – давление, V – объем, T – температура, s – энтропия, c_p – изобарная теплоемкость.

Условия (1) – следствие термодинамической теории устойчивости. Определяя спинодали, термодинамика позволяет судить и о поведении некоторых термодинамических величин (коэффициентов устойчивости) при приближении к спинодали. Более сложен вопрос о поведении вблизи спинодали коэффициентов переноса. В соответствии со вторым началом термодинамики коэффициенты переноса должны быть положительными величинами в любом устойчивом (стабильном и метастабильном) состоянии. Однако о том, как ведут себя D , η_s , η_b , λ по мере приближения к границе устойчивости, термодинамика необратимых процессов информации не несет.

Ввиду крайней затрудненности проведения экспериментальных исследований свойств веществ с глубоким заходом в область метастабильных состояний для установления здесь характера зависимости коэффициентов переноса от температуры, давления и плотности использовался метод молекулярной динамики, который позволяет в рамках формализма Грина-Кубо рассчитать значения D , η_s , η_b , λ .

Исследуемая система содержала 4000 леннард-джонсовских частиц. Радиус обрезания потенциала составлял $r_c = 6.78\sigma$. Здесь σ и далее ε – параметры потенциала взаимодействия, которые совместно с постоянной Больцмана k_B и массой частицы m являются параметрами приведения термодинамических и кинетических величин к безразмерному виду. Расчеты проведены в интервале температур от $T^* = k_B T / \varepsilon = 0.4$ до 2.0 и плотностей от $\rho^* = \rho \sigma^3 = 0.01$ до 1.1. Максимальные пересыщения жидкой и паровой фаз были ограничены спонтанным зародышеобразованием.

В рамках указанной модели термодинамические свойства леннард-джонсовского флюида рассчитаны ранее в работах [2, 3]. Там же представлены данные по спинодали и бинадали. Параметры критической точки: $T_c^* = 1.330$, $\rho_c^* = 0.311$, $p_c^* = 0.137$.

На рис. 1 показано давление как функция избыточной теплопроводности $\Delta \lambda^* = \Delta \lambda m^{1/2} \varepsilon^{-1/2} \sigma^2 k_B^{-1} = \lambda^* - \lambda_T^*$ при температурах выше и ниже температуры критической точки. Аналогичный вид имеет зависимость p^* от $D^* = D m^{1/2} \varepsilon^{-1/2} \sigma^{-1}$ и избыточной сдвиговой вязкости $\Delta \eta_s^* = \Delta \eta_s \sigma^2 (m \varepsilon)^{-1/2} = \eta_s^* - \eta_{sT}^*$. Здесь λ_T^* и η_{sT}^* – теплопроводность и вязкость разреженного газа.

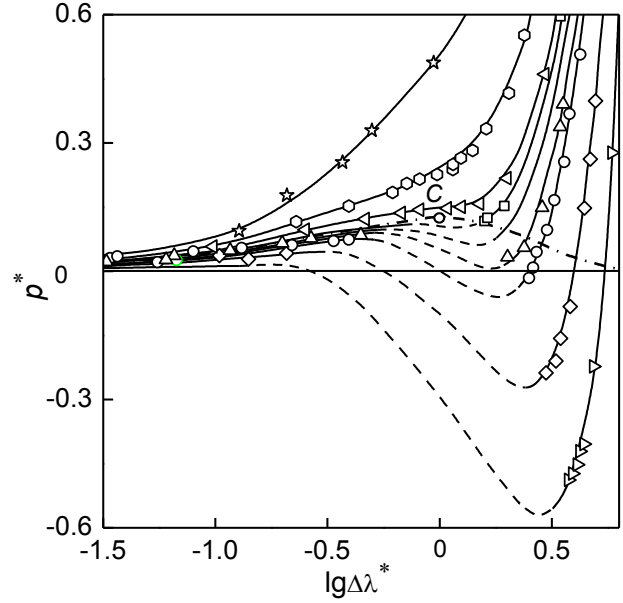


Рис. 1. Линии постоянной избыточной сдвиговой вязкости: (1) $\lg \Delta \eta_s^* = 0.8$, (2) 0.4, (3) 0.2, (4) 0.1, (5) 0, (6) -0.1, (7) -0.4, (8) -0.6, (9) -0.78. Штриховая линия – спинодаль перегретой жидкости, штрих-пунктирная – бинадаль, C – критическая точка

Характер зависимости p^* от λ^* , D^* , η_s^* подобен зависимости давления от объема (плотности) в ван-дер-ваальсовском флюиде. На изотермах можно допустить наличие точек, где производные

$$(\partial p / \partial D)_T = 0, \quad (\partial p / \partial \Delta \lambda)_T = 0, \quad (\partial p / \partial \Delta \eta_s)_T = 0 \quad (2)$$

и точки, где нулевое значение принимают вторые производные $(\partial^2 p / \partial D^2)_T = 0$, $(\partial^2 p / \partial \Delta \lambda^2)_T = 0$, $(\partial^2 p / \partial \Delta \eta_s^2)_T = 0$. Соответствует ли линия, определяемая условиями (2) и линия возможных точек расходимости η_b спинодали?

Как показано в [4], в переменных p , T спинодаль является огибающей семейства изохор, продолженных в область метастабильных состояний. Наиболее наглядно свойство огибающей выражается условием касания

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{sp} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (3)$$

Здесь производная в левой части относится к огибающей, в правой – к кривой семейства изохор.

На рис. 2 по результатам молекулярно-динамических расчетов p , ρ , T – свойств [4] в переменных p , T построена спинодаль перегретой (растянутой) леннард-джонсовской жидкости. Там же показаны линии постоянной избыточной сдвиговой вязкости.

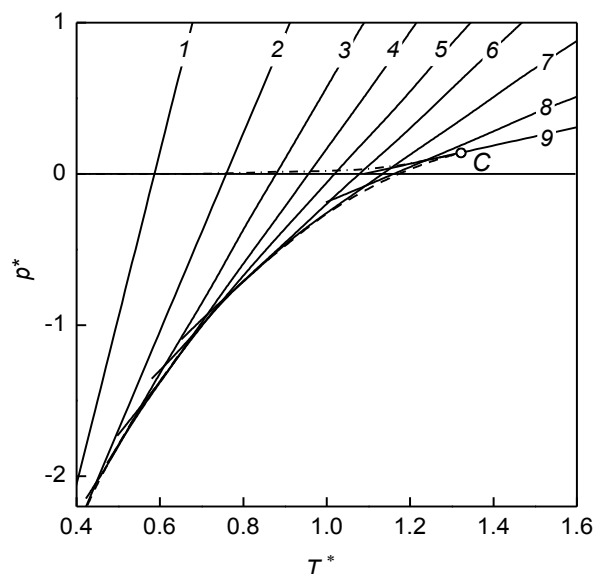


Рис. 2. Линии постоянной избыточной сдвиговой вязкости: (1) $\lg \Delta \eta_s^* = 0.8$, (2) 0.4, (3) 0.2, (4) 0.1, (5) 0, (6) -0.1 , (7) -0.4 , (8) -0.6 , (9) -0.78 . Штриховая линия – спинопаль перегретой жидкости, штрих-пунктирная – бинопаль, C – критическая точка

Для жидкой фазы эти линии близки к прямым как в стабильной, так и в метастабильной области.

Экстраполируя их к спинопали, получаем огибающую, которая в пределах погрешности такой процедуры совпадает со спинопалью растянутой жидкости. Спинопаль растянутой жидкости огибают только те изолинии $\Delta \eta^* = \text{const}$, для которых $\Delta \eta^* > \Delta \eta_c^* = 0.165$. Изолинии с $\Delta \eta^* < \Delta \eta_c^*$ образуют другую огибающую, которая совпадает со спинопалью пересыщенного пара. Обе ветви спинопали смыкаются в критической точке.

Зависимость объемной вязкости $\eta_b^* = \eta_b \sigma^2 (m \varepsilon)^{-1/2}$ от плотности иллюстрирует рис. 3. Заход в метастабильные области жидкости и газа связан с аномальным возрастанием η_b .

Такое поведение объемной вязкости в метастабильной области согласуется с возможной ее расходимостью на границе термодинамической устойчивости.

Таким образом, молекулярно-динамические расчеты свидетельствуют, что в отличие от объемной вязкости коэффициенты самодиффузии, сдвиговой вязкости и теплопроводности в однокомпонентной системе имеют конечное значение на спинопали.

На изотермах (изобарах) давление (температура) как функция коэффициента самодиффузии, избыточной теплопроводности и сдвиговой вязкости имеет точку экстремума. В переменных p, T эти точки образуют линии, которые совпадают с жидкостной и газовой ветвями спинопали. Это означает, что в этих переменных спинопаль является не только огибающей семейства изохор и изотроп [2], продолженных в область метастабильных состояний, но и огибающей линий постоянных значений коэффициента само-диффузии, избыточной теплопроводности и сдвиговой вязкости.

Установленное свойство спинопали представляет еще одну возможность ее аппроксимации (как огибающей) по результатам измерений коэффициентов переноса.

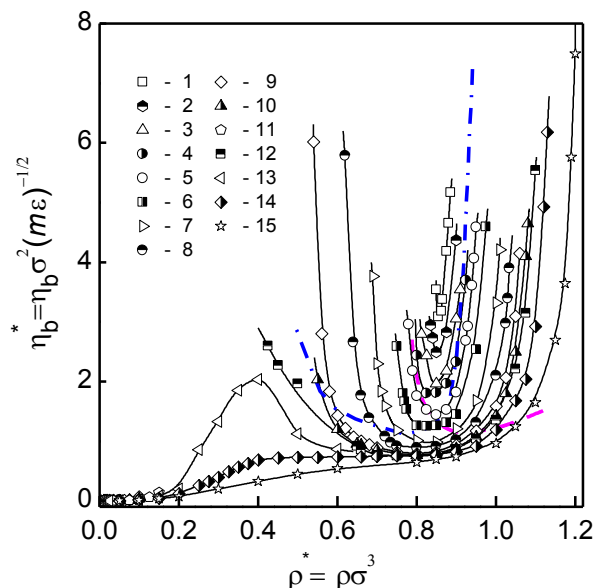


Рис. 3. Изотермы объемной вязкости LJ флюида в координатах η_b, ρ : 1 – $T^* = 0.4$; 2 – 0.45; 3 = 0.5; 4 – 0.55; 5 – 0.6; 6 – 0.7; 7 – 0.85; 8 – 1.0; 9 – 1.15; 10 – 1.2; 11 – 1.25; 12 – 1.3; 13 – 1.35; 14 – 1.5; 15 – 2.0. Штрих-пунктирная линия – линия фазового равновесия жидкость–газ, штриховая линия – линия фазового равновесия кристалл–жидкость

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00467) и программы Уральского отделения РАН № 1 (проект № 12-П2-1008).

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Балесау. *Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2*. М.: Изд-во иностранная лит. 1978.
2. V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, Z.R. Kozlova. *Fluid Phase Equilib.* **263** (2008) 55.
3. В.Г. Байдаков, С.П. Проценко. *ЖЭТФ.* **130** (2006) 1014.
4. В.П. Скрипов и др. *Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник*. М.: Атомиздат, 1980.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ ОДНОФАЗНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Воронцов А.Г., Куц Д.А.

ФГБОУ ВПО Южно-Уральский Государственный Университет (НИУ), Россия, 454080,
 Челябинск, пр. Ленина 76. E-mail: sas@physics.susu.ac.ru

Возможность перехода между газом и жидкостью через однофазные состояния в сверхкритической области позволило сделать вывод об отсутствии качественного различия между ними [1]. Данное положение является общепринятым, несмотря на разительные отличия в механических, электрических, магнитных свойствах жидкой фазы высокой плотности и состояниях с малой плотностью. Постепенность происходящих изменений не исключает скрытых факторов, затрудняющих построение единой теории неупорядоченных

состояний даже для простых моделей жидкости, например, жидкости с потенциалом Леннард-Джонса. Лишь недавно был предложен экспериментальный критерий разделяющий плотные состояния жидкости, а также вещества со сверхкритическими температурами (сверхкритического флюида) и их состояния с малой плотностью [2, 3]. Плотные состояния оказывается возможным определить по аномальной положительной дисперсия звука в них. Первоначальные предположения о том, что эти изменения связаны с критической точкой и наблюдаются только в сверхкритических состояниях [3], не нашли подтверждения. Напротив, компьютерное моделирование показало, что плотные состояния отделены от критической точки, а их граница лежит на фазовой диаграмме в области жидкости и сверхкритического флюида [4, 5]. В данной работе собраны результаты исследования моделей атомарных систем (модель твердых сфер, модель Леннард-Джонса, модели металлов), показывающие особенности перехода между плотными и разреженными состояниями в неупорядоченных веществах.

Для модели твердых сфер было проведено статистическое исследование элементов структуры, полученных по методу Вороного – Делоне. Оно показало наличие перехода от газоподобного типа структуры к плотному – жидкоподобному. Данный переход происходит при плотности упаковки порядка $0,3 \pm 0,5$, что совпадает с точкой перколяции свободного объема [6], который непосредственно определяет термодинамические свойства данной системы. При увеличении плотности упаковки выше $0,3 \pm 0,5$ также меняется динамика движения атомов, осуществляется переход от баллистического режима движения атомов к коллективным течениям [7].

Для моделей с потенциалом Леннард-Джонса оказалось возможным применить названные выше критерии для анализа атомной структуры и динамики движения атомов [4, 7]. Результаты по определению области перехода от плотных состояний к разреженным показаны на рисунке 1. Можно заметить, что качественное различие состояний высокой и низкой плотности не связано с критическими явлениями. Это универсальное свойство для систем частиц с твердым остовом обусловлено геометрическими ограничениями, изменяющими динамику движения атомов при высоких плотностях.

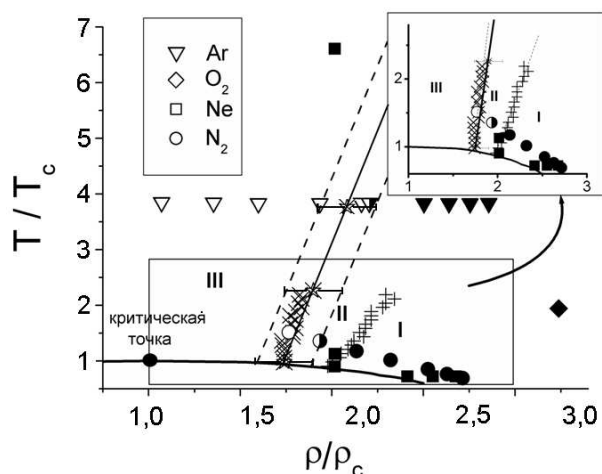


Рис. 1. Кривая сосуществования жидкость-пар для систем типа Леннард-Джонса, Знаки – экспериментальные данные по дисперсии звука из работ [2], [3] и ссылок в них. Закрашенные знаки - состояния с аномальной дисперсией звука, незакрашенные знаки – состояния нормальной дисперсией звука. Римскими цифрами обозначены области плотных состояний (I), рыхлых состояний (III) и промежуточная область (II), кресты – положение границ по результатам моделирования. Сплошная линия с интервалами ошибок – линия изменения характера движения атомов

Влияние изменения плотности на свойства металлических расплавов обсуждается в связи с возможностью в них фазового перехода металл – неметалл [8]. Экспериментальное изучение данного явления затруднено необходимостью выполнения экспериментов с большими температурами и давлениями (выше 2000К и 100 Бар), необходимыми для перехода металлов в разреженное состояние. Только для Cs, Rb, Hg удастся получить надежные данные, подтверждающие фазовый переход в них [9]. В ртути отмечают

образование щели в плотности состояний, приводящей к уменьшению числа коллективизированных электронов [10]. В щелочных металлах, напротив, электроны локализируются вблизи атомных центров, а плотность состояний меняется незначительно [11]. Из-за разных механизмов изменения электронной структуры у ртути и щелочных металлов исследователям не удается найти общие основы для рассмотрения перехода металл – неметалл в расплавах низкой плотности. Однако изучение атомной структуры моделей расплавов, построенных по данным дифракционных экспериментов для состояний вблизи кривой равновесия жидкость - пар, показывает наличие общих механизмов перехода металл – неметалл в них [12]. Переход металл – неметалл происходит при переходе жидкости в разреженное состояние, согласно структурным критериям, использованным для модели твердых сфер и модели Леннард-Джонса. На рисунке 2 приведены данные по электропроводности цезия и коэффициенту локализации электронных волновых функций в нем (а), электропроводность ртути и плотность электронных состояний на уровне Ферми для нее (б). На этом же рисунке приведены области плотной жидкости (I), разреженной жидкости (III) и переходная область (II). Можно заметить, что область плотной жидкости и для ртути, и для щелочных металлов соответствует металлическому типу атомной связи (линейная зависимость электропроводности от температуры, делокализованные электроны, высокая плотность электронных состояний на уровне Ферми). В область разреженной жидкости (III) расплавы проявляют индивидуальные химические свойства, обусловленные разным электронным строением элементов (образование щели в плотности состояний у ртути, появление локализованных электронов у щелочных металлов).

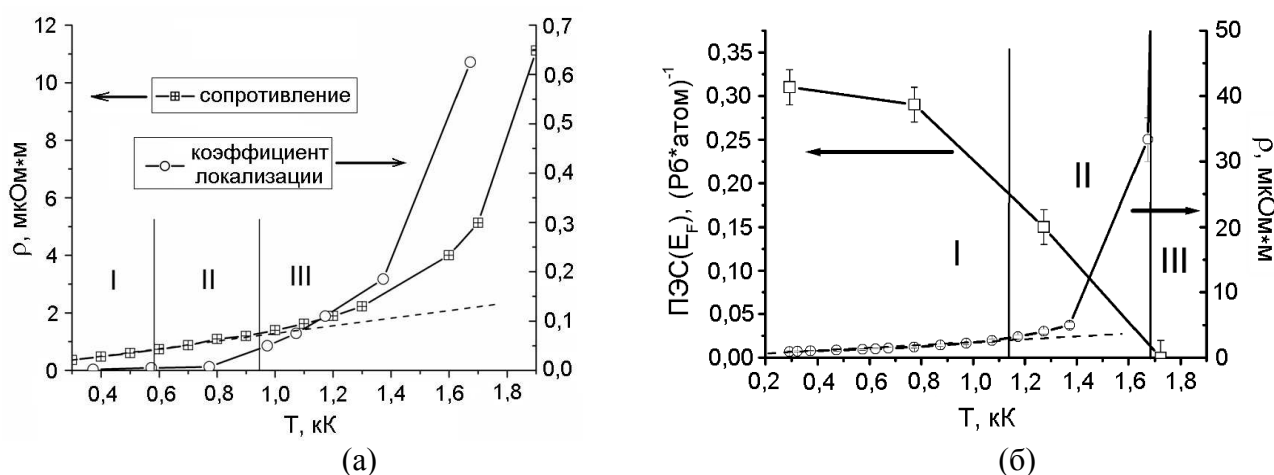


Рис. 2. (а) -электропроводность [13] и коэффициент локализации электронных волновых функций [11] для цезия, (б) - электропроводность [14] и плотность электронных состояний на уровне Ферми [10] для ртути (б). Вертикальные линии – границы областей с разной структурой плотная жидкость (I), разреженной жидкости (III) и переходная область (II)

В результате проведенных исследований найдено, что традиционные представления жидкости, как об объекте с плавно меняющимися свойствами, должны быть дополнены. Даже состояния простейших жидкостей должны быть разделены на плотные и разреженные. При переходе между этими состояниями меняется динамика движения атомов, а в случае металлических систем изменение структуры является предпосылкой к изменению типа химической связи и переходу металл – неметалл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М: Наука, 1976.
2. F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno, et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 245702.

3. G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli, et al. *Nature Physics*. **6** (2010) 503.
4. Д.А. Куц, А.Г. Воронцов. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. **22** (2008) 54.
5. V.V. Brazhkin, Yu.D. Fomin, A.G. Lyapin et al. *Phys. Rev. E*. **85** (2012) 031203.
6. L.V. Woodcock. *AIChE Journal*. **58** (2012) 1610.
7. А.Г. Воронцов. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. **34** (2012) 81.
8. Л.Д. Ландау, Я.Б. Зельдович. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. **14** (1944) 32.
9. K. Tamura, K. Matsuda, and M. Inui. *J. Phys.: Cond. Matter*. **20** (2008) 114102.
10. А.Н. Соболев, А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев. *Известия Челябинского научного центра*. **36** (2006) 5.
11. А.Н. Соболев, А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев. *Расплавы*. **5** (2008) 77.
12. A. Vorontsov, D. Kuts. *EPJ Web of Conferences*. **15** (2011) 01004.
13. П.И. Быстров, Д.Н. Каган, Э.Э. Шпильрайн. *Жидкометаллические теплоносители для тепловых труб и энергетических установок*. М.: Наука, 1988.
14. И.К. Кикоин, А.П. Сенченков. *Физика металлов и металловедение*. **24** (1967) 843.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОГЕКСАНА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУРЫ 190 – 700 К ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 300 МПА, ВКЛЮЧАЯ ТВЕРДУЮ, ЖИДКУЮ И ГАЗООБРАЗНУЮ ФАЗЫ, КРИТИЧЕСКУЮ И СВЕРХКРИТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТИ

Александров И.С.¹, Григорьев Б.А.², Герасимов А.А.¹

¹Калининградский государственный технический университет, Россия, Калининград,
Советский пр-т 1. E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

²ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Россия, Московская область, Ленинский район, пос. Развилка

Циклогексан относится к веществам технически важным. Термодинамические свойства циклогексана исследованы весьма подробно от линии плавления до температуры начала процессов термической диссоциации (~ 700 К), имеются данные и в твердой фазе. Для циклогексана в литературе опубликован ряд уравнений состояния фундаментального характера (ФУС). Однако появление новых данных, а также анализ существующих уравнений состояния показал возможность дальнейшего уточнения ФУС. В данном докладе представлены результаты разработки индивидуального оптимизированного уравнения состояния с включением Гауссовых членов, для повышения точности описания в критической области.

Наиболее широко в настоящее время при построении фундаментальных УС используют зависимость свободной энергии Гельмгольца $a(\rho, T)$ от плотности ρ и температуры T . Уравнение представляют в виде

$$a(\rho, T) = a^0(\rho, T) + a^r(\rho, T) \quad (1)$$

где $a(\rho, T)$ – молярная свободная энергия Гельмгольца; $a^0(\rho, T)$ – идеально-газовая часть свободной энергии Гельмгольца; $a^r(\rho, T)$ – избыточная часть свободной энергии Гельмгольца. При построении уравнений и проведении термодинамических расчетов принято использовать безразмерную форму уравнения (1), которая будет иметь следующий вид

$$\frac{a(\rho, T)}{RT} = \frac{a^0(\rho, T) + a^r(\rho, T)}{RT} = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau) \quad (2)$$

где $\delta = \rho/\rho_c$; $\tau = T_c/T$; ρ_c, T_c – параметры приведения, в качестве которых, как правило принимают критические значения (для циклогексана $\rho_c=3,244$ кмоль/м³ и $T_c= 553,64$ К).

Безразмерная идеально-газовая часть свободной энергии Гельмгольца определяется по соотношению

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau \quad (3)$$

где $\delta_0 = \rho_0/\rho_c$; $\tau_0 = T_c/T_0$; ρ_0 – плотность идеального газа при температуре T_0 и давлении p_0 ; T_0, p_0 – вспомогательная опорная точка ($T_0 = 298,15$ К; $p_0 = 101325$ Па); $h_0^0 = 66125,15$ Дж; $s_0^0 = 297,96$ Дж/(моль – соответственно энтальпия и энтропия в идеально-газовом состоянии при температуре T_0 . За термодинамическое начало отсчета принято состояние равновесного молекулярного кристалла при температуре $T = 0$ К.

Избыточная часть свободной энергии Гельмгольца, как правило, описывается рядом по плотности и температуре который включает полиномиальные члены, экспоненциальные члены и члены Гаусса.

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^5 N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_{i=6}^{10} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum_{i=11}^{13} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\eta_k (\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k (\tau - \gamma_k)^2) \quad (4)$$

Оптимизированное ФУС получено обработкой наиболее надежных экспериментальных данных о термодинамических свойствах (ТДС) циклогексана – p, v, T -данные, плотность жидкой и газовой фазы на линии насыщения, давление насыщенных паров, теплоемкость при постоянном давлении, при постоянной плотности и в состоянии насыщения, скорость распространения звука, энтальпия испарения и др. Коэффициенты уравнения и показатели степени определялись методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге. Более подробно методика разработки уравнения обсуждается в докладе. Полученные значения коэффициентов и показателей степени уравнения (4) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты и показатели степени уравнения(1)

k	N_k	t_k	d_k	l_k
1	1,229290123629	0,1413	1	-
2	-1,991542439357	0,9172	1	-
3	-0,5615656840229	0,9682	2	-
4	0,1977286565591	0,4652	3	-
5	0,04800973933423	1,2206	4	-
6	0,7724704183952	1,0286	2	1
7	-0,0269604896339	1,3539	7	1
8	-0,9218674629976	2,4285	1	2
9	-0,5492054470449	3,4609	2	2
10	-0,3087964746125	1,6372	3	2
11	1,017552223055	2,0533	1	-
12	-0,4457351669347	3,6315	1	-
13	-0,1070684008853	3,6885	3	-
K	η_k	β_k	γ_k	ε_k
11	-1,02300405	-1,3121787	1,111090162	0,712999741
12	-1,37837568	-1,5560815	0,639962394	0,917025043
13	-1,00320841	-1,0593644	0,506414397	0,690239634

Для расчета функции $\alpha^0(\delta, \tau)$ необходимы данные об изобарной теплоемкости в состоянии идеального газа c_p^0 , которые были аппроксимированы уравнением

$$\frac{c_p^0}{R} = \sum_{-3}^3 c_i T^i \quad (5)$$

Из (3) с учетом (5) получаем уравнение для расчета $\alpha^0(\delta, \tau)$

$$\alpha^0 = \sum \alpha_i \tau^i + \alpha_4 \ln \tau + \alpha_5 \tau \ln \tau + \ln \delta \quad (6)$$

где $R = 8,314472$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная. Значения коэффициентов и α_i представлены в табл.2.

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнений (5) и (6).

i	c_i	α_i
-3	$8,067571 \cdot 10^9$	$2,22967 \cdot 10^{-4}$
-1	$-0,5005467 \cdot 10^2$	-16,49566
0	-4,711619	-117,1696
1	$5,958983 \cdot 10^{-2}$	93,93466
3	$-1,576665 \cdot 10^{-11}$	-7,923354
4	-	-5,711619
5	-	$9,041014 \cdot 10^{-2}$

В докладе представлены результаты сравнения рассчитанных по ФУС значений ТДС циклогексана со всеми имеющимися экспериментальными данными, а также результаты сравнения с другими ФУС. Показано, что новое уравнение отличается от существующих более высокой точностью и наименьшим числом коэффициентов.

Для оперативных расчетов разработаны локальные уравнения, описывающие с высокой точностью ТДС на линии равновесия «газ – жидкость» в диапазоне температуры от тройной точки ($T_{tr} = 279.82$ К) до критической:

- давление насыщенных паров p_v (СОО = 0,030%, СКО = 0,042%)

$$\ln \frac{p_v}{p_c} = \frac{a_1 t + a_2 t^{1.5} + a_3 t^{2.5} + a_4 t^5}{T_r} \quad (7)$$

- плотность жидкой фазы ρ_l (СОО = 0,067%, СКО = 0,139%)

$$\frac{\rho_l}{\rho_c} = 1 + \frac{b_1 t^\beta + b_2 t + b_3 t^2 + b_4 t^3}{1 + b_5 t^{1-\beta}} \quad (8)$$

- плотность газовой фазы ρ_v (СОО = 0,183%, СКО = 0,289%)

$$Z_v - 1 = \frac{(Z_c - 1)p_r}{T_r^4} (1 + c_1 t^\beta + c_2 t^{\beta+\Delta} + c_3 t^{2\beta} + c_4 t^{3\beta}) \quad (9)$$

где $t = 1 - T/T_c$; $T_r = T/T_c$; $p_r = p_v/p_c$; $Z = pV/RT$ – фактор сжимаемости; $\beta = 0,325$; $\Delta = 0,50$ – критические показатели; $p_c = 4,0772$ МПа – критическое давление; СОО – среднее относительное отклонение; СКО – среднее квадратичное отклонение;

$$a_1 = -7,0089926; a_2 = 1,5681573; a_3 = -1,942193; a_4 = -3,4094118;$$

$$b_1 = 1,799986; b_2 = 1,920025; b_3 = -0,540099; b_4 = 0,8948644; b_5 = 0,390101;$$

$$c_1 = -0,28144818; c_2 = 16,774349; c_3 = -7,7491024; c_4 = -9,8036436.$$

Для описания плотности твердой фазы предлагается использовать уравнение Тейта

$$1 - \frac{\rho_0}{\rho} = A \ln \left(\frac{B + p}{B + p_0} \right), \quad (10)$$

где ρ – плотность, $\text{кмоль}/\text{м}^3$, при температуре T , К, и давлении p , МПа; ρ_0 – плотность при давлении; A , B – коэффициенты уравнения Тейта. При этом коэффициент A принят постоянным, а B – температурная функция, имеющая следующий вид

$$B = b_0 + b_1\tau + b_2\tau^2. \quad (11)$$

Коэффициенты уравнения (10) были определены по экспериментальным данным о плотности. Температурная функция плотности ρ_0 на опорной изобаре p_0 описана полиномом

$$\rho_0 = a_0 + a_1T + a_2T^2. \quad (12)$$

Коэффициенты уравнений (10) – (12) имеют следующие значения:

- кристаллическая фаза

$$A=0,02667; b_0=-819,0571; b_1=200,5154; b_2=32,43195;$$

$$a_0=9,96645; a_1=2,06561 \cdot 10^{-2}; a_2=-0,5562 \cdot 10^{-4}; p_0=300 \text{ МПа};$$

- газокристаллическая фаза

$$A=0,08411; b_0=-23,10388; b_1=79,98963; b_2=3,302866;$$

$$a_0=11,7406; a_1=-0,7203 \cdot 10^{-2}; a_2=1,5257 \cdot 10^{-6}; p_0=0,0.$$

Уравнения справедливы в диапазоне температуры 193 – 338 К при давлениях до 300 МПа. Величина СОО описания плотности кристаллической фазы составила 0,194 %, а СКО – 0,261%. Для газокристаллической фазы эти показатели имеют следующие значения – 0,060% и 0,099%. Линия плавления циклогексана исследована до 100 МПа. Перечень экспериментальных работ представлен в докладе.

Линия фазового перехода в твердой фазе и линия плавления описаны уравнением в форме уравнения Симона – Глатцеля

$$p = p^* \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1 \right]. \quad (13)$$

Коэффициенты уравнения (13) для фазового перехода в твердой фазе рассчитывались по p, V, T - данным, по которым давление перехода определялось по скачку удельного объема на изотерме. При этом шаг по давлению на изотерме составлял 10 МПа. Поэтому полученные значения давления фазового перехода носят оценочный характер. Коэффициенты уравнения (13) для линий фазового перехода имеют следующие значения:

- линия фазового перехода в твердой фазе

$$p^* = 398,46 \text{ МПа}; \quad c = 1,876; \quad T_0 = 186,10 \text{ К};$$

- линия плавления

$$p^* = 264,35 \text{ МПа}; \quad c = 1,929; \quad T_0 = 279,70 \text{ К}.$$

По полученным уравнениям рассчитана плотность на линиях фазовых переходов «кристалл – газокристалл» и «газокристалл – жидкость» и определены значения энтальпии фазовых переходов при давлениях до 100 МПа. В докладе проводится анализ экспериментальных данных и полученных результатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРОВИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИНЦИПОВ И МОДЕЛЕЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ

Динмухаметова Р.А., Казанцев С.А., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: rezdin29@gmail.com

Для определения инвариантов зависимости функционалов взаимодействия отталкивания и притяжения для однофлюидной модели смесей разработаны способы вывода связей между ними в чистом веществе на базе принципов подобия и моделей нелинейной динамики.

Рассмотрена сжимаемость на линии фазового равновесия (включая критическую точку) на базе уравнения Штрубе, выражающая принцип подобия и приближенного определения фрактальной размерности при установлении равновесного состояния. Выведены соотношения между нормированными функционалами отталкивания и притяжения на основе модели кинетики нелинейной динамики приближения к равновесию и получено замкнутое уравнение в частных производных первого порядка, связывающее их между собой. Проведено сравнение большого количества моделей, сформулированных на основе качественного анализа поведения молекулярной системы в зависимости от характерных особенностей потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-00465 а.

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Н-АЛКАН-ВОДА

Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Российская Федерация, 367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94.

Нормальные алканы являются основными компонентами составов нефтей и газоконденсатных флюидов, которые в естественных пластовых условиях неизбежно контактируют с водой. Можно предположить, что закономерности фазовых диаграмм, присущие системам углеводород-вода могут быть распространены и на многокомпонентные водоуглеводородные системы.

В условиях атмосферного давления вода и углеводороды (в частности алканы) не растворяются друг в друге. Область ограниченной взаимной растворимости компонентов в этих системах существует в широком интервале температур и давлений.

Различной природой и ограниченной взаимной растворимостью этих жидкостей обусловлено появление в системах углеводород-вода разнообразия фазовых равновесий: трехфазных (жидкость-жидкость-пар), двухфазных (жидкость-пар, жидкость-жидкость), гомогенных (жидкость, пар).

Исследование температурной зависимости изохорной теплоемкости и особенности поведения функции $C_v=f(T)$ при фазовых переходах жидкость-жидкость и жидкость-пар позволяют с высокой точностью одновременно фиксировать на кривых фазового равновесия значения температуры, плотности, определять границы областей сосуществующих фаз, области взаимной растворимости и расслаивания компонентов.

Методом высокотемпературного адиабатного калориметра-пъезометра исследована система $[(1-x) C_7 H_{16} + x H_2O]$ постоянного состава $x = const$. Конструкция калориметра-пъезометра и методика исследований хорошо известны и подробно описаны ранее. Измерения изохорной теплоемкости и PVT свойств системы н-гептан-вода проведены на экспериментальной установке, полностью автоматизированной на базе цифровых мультиметров Kethley, температурных контроллеров Lake Shore и персонального компьютера. Экспериментальная установка является измерительно-вычислительным комплексом для получения и хранения табличной и графической информации о теплофизических свойствах исследуемой системы.

Следствием ограниченной взаимной растворимости н-гептана и воды является то, что смесь из этих компонентов обладает областью трехфазного расслоения жидкость-жидкость-пар. Исследования температурной зависимости теплоемкости смеси $[xH_2O + (1-x) C_7 H_{16}]$ вдоль изохор начинали из области трехфазного состояния в направлении повышения

температуры. В термодинамическом процессе переход через поверхность фаз сопровождается скачкообразным изменением некоторых свойств, в частности, изохорной теплоемкости.

На основе исследования температурной зависимости изохорной теплоемкости, в результате которого впервые были обнаружены особенности поведения C_v в системах алкан-вода в областях фазовых переходов, определены T , p параметры областей фазовых равновесий: трехфазного жидкость-жидкость-пар, двухфазных, гомогенного. Установлено, что присутствие полярного компонента – воды – в *n*-гептане оказывает существенное влияние на фазовую диаграмму *n*-алкана.

Показана возможность определения границ областей расслаивания и взаимного растворения компонентов из результатов калориметрического эксперимента.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-08-00322, № 14-08-00230).

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРОВИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СМЕСЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ ОДНОФЛЮИДНОЙ МОДЕЛИ

Казанцев С.А., Динмухаметова Р.А., Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.

E-mail: rezdin29@gmail.com

Рассматривается методика расчета параметров паровидкостного равновесия в смесях на основе так называемой однофлюидной модели Ван-дер-Ваальса. В качестве стандартного флюида для получения уравнения состояния используется система частиц с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса, параметры которого рассчитываются по критической точке конкретного вещества. Для расчета равновесия используются точные термодинамические соотношения: равенство химических потенциалов и давлений в двух фазах. Даются результаты расчетов для бинарных смесей: метан-этан, метан-пропан, этан-пропан и их сравнение с экспериментальными данными. При этом в однофлюидной модели смеси используется представление об инвариантности зависимости функционалов отталкивания и притяжения от числовой плотности и температуры, полученных ранее для чистого вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-00465 а.

РАЗРАБОТКА ЕДИНОГО МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ВЕЩЕСТВА С ВЫПОЛНЕНИЕМ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.

Институт теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе,

Россия, Новосибирск, 90, пр-кт ак. Лаврентьева, 1

E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

Существует мнение, что в связи с развитием компьютерной техники почти все проблемы описания термодинамической поверхности однокомпонентных веществ могут быть решены с помощью формальных многопараметрических уравнений, содержащих многие десятки и

даже сотни эмпирических коэффициентов. С таким мнением трудно согласиться, поскольку эти уравнения имеет целый ряд известных принципиальных недостатков.

В связи с этим проблема разработки достаточно простых физически обоснованных единых малопараметрических уравнений состояния по-прежнему представляется вполне актуальной.

В литературе опубликовано множество (свыше 200) малопараметрических УС однокомпонентных веществ. Наиболее детально такие уравнения проанализированы в обзоре [1].

В предыдущих работах [2 – 4] нами получены полуэмпирические УС, которые по точности описания экспериментальных данных ненамного уступают многопараметрическим уравнениям, но имеют определенное физическое обоснование. При этом учтены как известные, так и найденные авторами условия и ограничения, которым должно удовлетворять "правильное" уравнение состояния (см. [2 – 4]). Ранее [4] в развитие изложенного подхода было предложено единое уравнение состояния жидкости, газа и флюида для расчета термических и калорических свойств веществ, которое описывает экспериментальные данные в основном в пределах погрешности эксперимента. Это уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned}
 Z = 1 + a_1 (e^{a_2 \cdot \tau} - 1 - a_2 \cdot \tau) (\omega_{tr} - \omega)^2 (4\omega - \omega_{tr}) \omega - a_3 \omega (e^{-\tau} - 1) - \\
 - a_4 \omega (e^{-3 \cdot \tau} - 1) - a_5 \omega \tau - a_6 (e^{6 \cdot \tau} - 6 \cdot \tau) (\omega_{tr} - \omega)^3 (3\omega - \omega_{tr}) \omega^2 + \\
 + \frac{a_7 \omega}{1 - Z_c \omega} + \frac{a_8 \omega^2}{(1 - Z_c \omega)^2} + \frac{a_9 \omega^3}{(1 - Z_c \omega)^3} + \frac{a_{10} \omega^4}{(1 - Z_c \omega)^4}
 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $Z = P/\rho RT$ – фактор сжимаемости, P – давление, $\rho = 1/V$ – плотность, V – удельный объем, T – абсолютная температура, R – газовая постоянная вещества, T_C – критическая температура, ρ_c – плотность вещества в критической точке, ρ_{tr} – плотность в тройной точке, $\tau = T_c/T$ – приведенная обратная температура, $\omega = \rho/\rho_c$ – приведенная плотность, $\omega_{tr} = \rho_{tr}/\rho_c$ – приведенная плотность в тройной точке, $a_0 \dots a_{10}$ – подгоночные коэффициенты. Уравнение (1) содержит 10 эмпирических коэффициентов. Коэффициенты в (1) находятся методом наименьших квадратов по экспериментальным P-V-T данным. В (1) при описании термодинамических свойств диоксида углерода (см. рис. 1) удалось строго выполнить три известных классических критических условия, которым должно удовлетворять регулярное УС, практически без потери точности описания термодинамических характеристик.

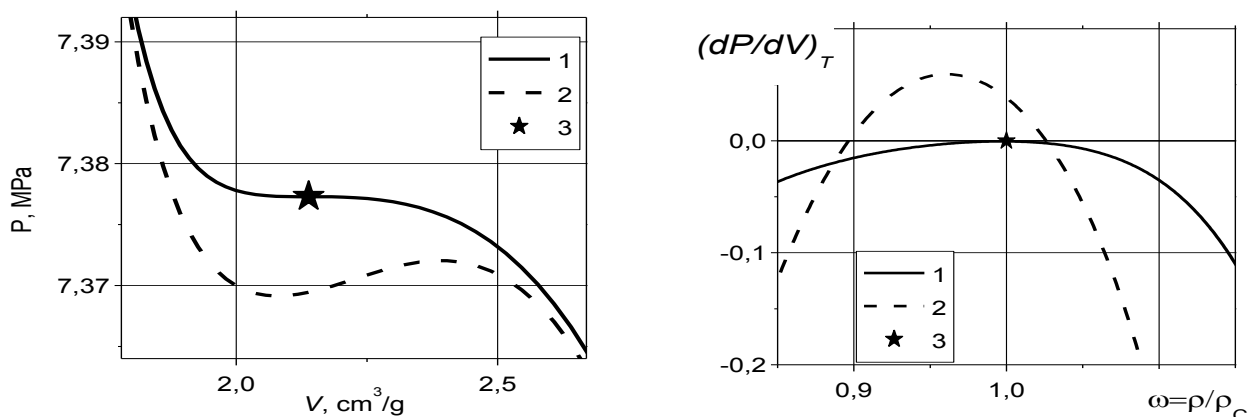


Рис. 1. Критическая изотерма для CO₂: 1 – расчет по уравнению (1). 2 – расчет по 12 параметрическому УС Вагнера [5]. 3 – критическая точка

Однако при наложении критических условий на УС ряда других веществ описание ТД характеристик уравнением (1) ухудшалось в 2 – 3 раза по плотности. Для улучшения качества описания исходных данных при наложении критических условий, расширения числа объектов описания и области применимости (1) это уравнение было модифицировано, том числе и с помощью формального увеличения числа слагаемых в (1). Новое единое уравнение состояния для приведенной функции Гельмгольца $F(\rho, T)$ имеет вид:

$$\frac{F(\rho, T)}{RT} = \alpha(\omega, \tau) = \alpha^0(\omega, \tau) + \alpha^r(\omega, \tau);$$

$$\alpha^r(\omega, \tau) = a_1(e^\tau - 1 - \tau)(\omega - \omega_{tr})^3 \omega - a_2 \tau \omega - a_3(e^{-\tau} - 1)\omega +$$

$$+ a_4(e^{-\tau} - 1)(\omega - \omega_{tr})\omega - a_5(e^{a_{13}\tau} - a_{13}\tau)(\omega - \omega_{tr})^4 \omega^2 +$$

$$+ a_6 \omega e^{a_7 \omega} + a_8 \omega^2 e^{a_8 \omega} + a_{10} \omega^{10} e^{-10\omega} \tau^{11} - a_{11} e^{-\omega^3} + \frac{a_{12} \omega^5}{(1 - Z_c \omega)^5}$$
(2)

Таким образом, общее число коэффициентов в УС (2) достигло 13. Но с учетом 4 уравнений связи (три критических условия и условие $\rho_{tr}^{calc.} = \rho_{tr}^{exp}$) число варьируемых эмпирических коэффициентов в УС (2) уменьшается до 9.

Отметим, что строго выполнить в малопараметрических уравнениях состояния критические условия жидкость – пар удалось впервые.

Применимость полученного уравнения к описанию ТД характеристик жидкости, газа и флюида была проверена на ряде "нормальных" веществ, таких как аргон, азот, диоксид углерода и гексафторид серы. Как показали расчеты, УС (2) по точности описания исходных экспериментальных данных не только не уступает всем известным малопараметрическим уравнениям, но и большинству многопараметрических уравнений состояния. Предложенное уравнение, естественно, не описывает ближайшую окрестность критической точки жидкость – газ, которая должна описываться флуктуационной теорией (скейлинг).

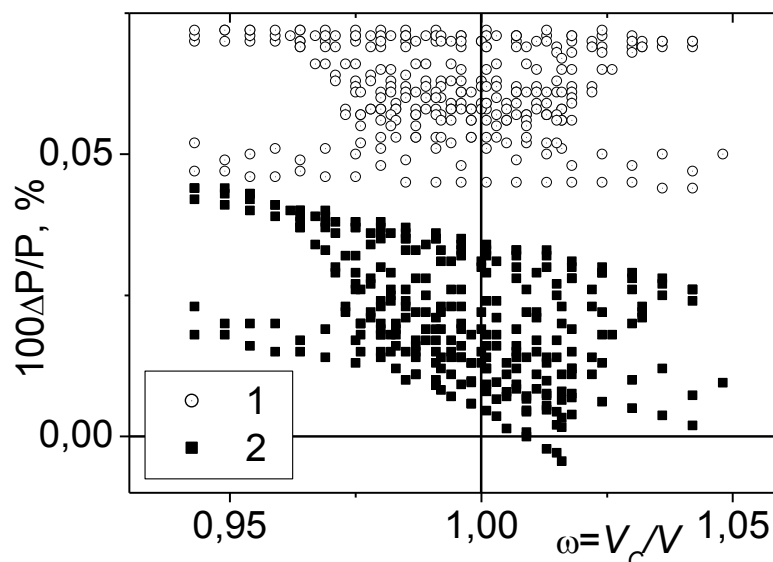
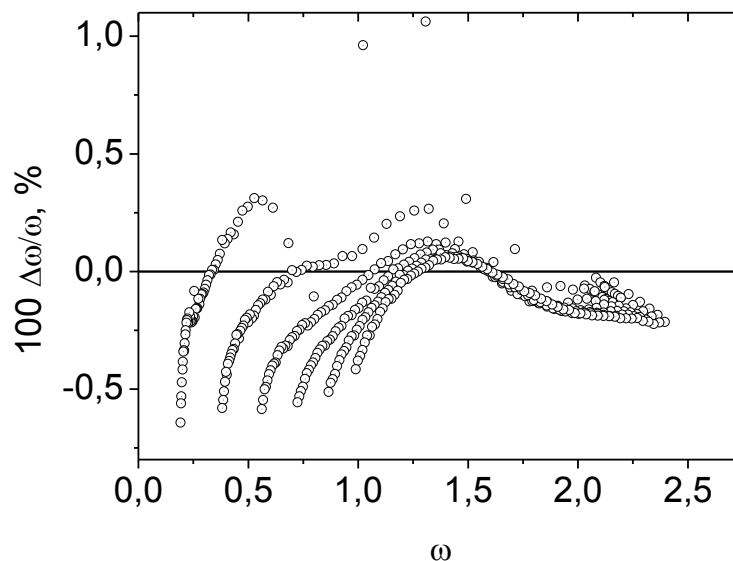


Рис. 2. Отклонение значений давления в SF_6 , рассчитанных по всему массиву данных, от экспериментальных данных Д.Ю. Иванова [6]. 1 – расчет по Guder., WagnerW. (2009); 2 – расчет по (2)



ис. 3. Отклонение рассчитанных по (2) значений приведенной плотности SF_6 от экспериментальных данных [7]

Как показали расчеты, уравнение (2) позволяет правильно описать термодинамические свойства вещества и в критической области, если (2) дополнить сингулярными уравнениями.

Подчеркнем, что с привлечением дифференциальных уравнений термодинамики по $P - V - T$ данным с помощью уравнения (2) можно рассчитать calorические свойства веществ – энтальпию, энтропию, теплоемкости и др. в пределах погрешности экспериментальных (надежных табличных) данных без привлечения данных по этим свойствам (за исключением энтальпии идеального газа. На рис. 2 – рис. 4 в качестве примера приведены результаты сравнения рассчитанных по (2) термодинамических характеристик диоксида углерода и гексафторида серы SF_6 с экспериментальными и надежными табличными данными.

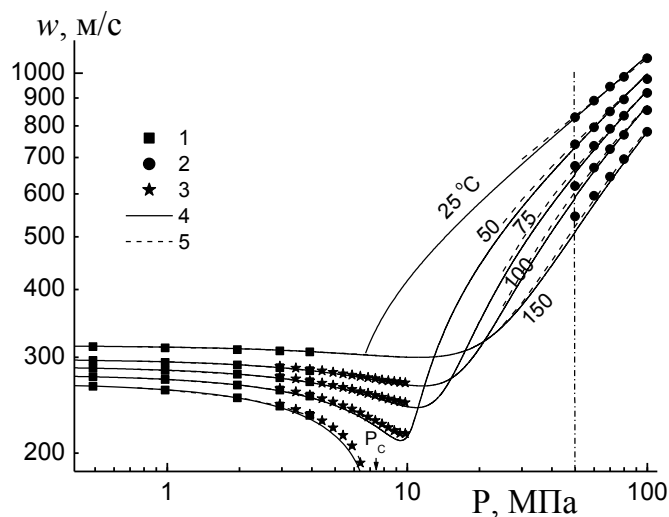


Рис. 4. Сопоставление рассчитанных по (1), (2) значений скорости звука в CO_2 с экспериментальными данными. 1 – Груздев В.А., Слабняк (1970); 2 – Новиков И.И., Трелин Ю.С. (1962); 3 – Пятаевская Л.Л, Билевич А.В (1973); 4 – эта работа; 5 – расчет по SpanR., WagnerW. (1996, 185 коэффициентов). Свыше 50 МПа - экстраполяция по (1), (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.А. Спиридонов, И.С. Квасов. *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. М., ИВТАН. **57** (1986) 45.
 2. A.V. Karlun, A.V. Meshalkin. *J. Chem. Eng. Data*. **56**, **4**(2011) 1463.
 3. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин. *ТВТ*. **48**, **5** (2010) 692.
 4. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин. *ЖФХ*. **87**, **8** (2013) 1294.
 5. R. Span, R. Wagner. *Intern. J. Thermophysics*. **24**, **1** (2003) 1.
 6. Д. Ю. Иванов. *Статика и динамика ближайшей окрестности критической точки*. Дисс. доктора физ. – мат. наук. СПбГУ, 2001.
 7. E.C. Ihmels, J. Gmehling. *Int. J. Thermophysics*. **23**, **3** (2002) 709.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА U-Мо. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Колотова Л.Н., Стариков С.В.

Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, Москва,
ул. Ижорская, д.13, стр.2. E-mail: lada.kolotova@gmail.com

Уран является ключевым компонентом ядерного топлива для реакторов нового поколения на быстрых нейтронах. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований по фазовой диаграмме, структуре и кинетике фазовых переходов в системе уран-молибден, выполненных в 50х – 70х годах интерес к исследованию свойств металлических топлив и оптимизации дизайна топливных структур (например, дисперсное топливо) сохраняется. Во многом он поддерживается стремлением к переходу на низкообогащенное плотное топливо для исследовательских реакторов.

В данной работе была исследована квазиравновесная структура тетрагональную фазу U-Мо, образованная при кристаллизации расплава при постоянном объеме. Для анализа сплава уран-молибден рассчитывались парно-корреляционная функция и угловая функция распределения. Были получены значения параметров решетки сплава уран-молибден ($a=b$ и c) для различных концентраций молибдена. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают анизотропию решетки при малых концентрациях молибдена и ее отсутствие при концентрации молибдена больше 20-25 атомных процентов.

Результаты также показывают, что разделение тетрагональной фазы на анизотропную и изотропную (кубическую) не вполне правомерно. Анизотропия является следствием локального расположения атомов урана в структуре сплава U-Мо. При увеличении концентрации молибдена анизотропия исчезает не за счет изменения положений атомов урана, а за счет накопления "центров стабилизации изотропии" - атомов молибдена.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ С ЭКРАНИРОВАННЫМ КУЛОНОВСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ваулина О.С.¹, Косс К.Г.²

¹Объединенный Институт Высоких температур РАН, Россия, 125412,
Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2.

²Московский физико-технический институт (государственный университет),
Россия, 141700, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.
E-mail: Xeniya.Koss@gmail.com

Знание термодинамических свойств систем взаимодействующих частиц необходимо во многих областях науки и техники – физике плазмы, медицине, физике полимеров и других [1, 2]. Особое внимание уделяется двумерным системам. Помимо фундаментальных аспектов, исследования физических свойств таких систем представляют прикладной интерес в области нано- и микро-технологий, а также при разработке покрытий и материалов с заданными свойствами [2].

Наибольший интерес вызывает плавление двумерных систем. На настоящий момент существуют две основные модели этого процесса, обе из которых базируются на анализе формирования различных топологических дефектов. Первая - КТННУ (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young) теория, которая прогнозирует двухстадийный процесс перехода от кристаллической фазы к жидкостному состоянию системы через формирование промежуточной, так называемой гексатической фазы [3-5]. Вторая - это GBI (Grain-Boundary-Induced melting) теория, которая описывает плавление двумерных систем, в общем случае, как фазовый переход первого рода от кристалла к жидкости без формирования промежуточной фазы [6, 7].

Доказательства справедливости КТННУ- теории для двумерных систем с различными потенциалами межчастичного взаимодействия были представлены в ряде экспериментальных и численных работ [8-12]. Так, например, детальное численное исследование динамики частиц, взаимодействующих с экранированным кулоновским потенциалом (типа Юкавы):

$$\phi(r) = (eZ)^2 \exp(-r/\lambda)/r, \quad (1)$$

где λ - длина экранирования, а eZ - заряд частиц, представлено в работах [11-12]. Такая модель представляет особый интерес с точки зрения теоретических исследований свойств пылевой плазмы [2], а также широко используется для численного моделирования отталкивания в кинетике взаимодействующих частиц [1, 2].

Численное моделирование [11-12] показывает, что физические свойства таких систем имеют две особые точки. Первая из них относится к фазовому переходу «жидкость – гексатическая фаза» и наблюдается, когда эффективный параметр неидеальности системы $\Gamma^* = \Gamma_{hg}^* \approx 98 \pm 3$; вторая особая точка (при $\Gamma^* = \Gamma_c^* \approx 154 \pm 4$) соответствует переходу от гексатической фазы к "идеальному" кристаллу, где коэффициент диффузии частиц $D \rightarrow 0$. (Здесь $\Gamma^* = 1.5 (eZ)^2 (1 + \kappa + \kappa^2/2) \exp(-\kappa) / (T r_p)$, где $\kappa = r_p/\lambda$, T - температура частиц в энергетических единицах, а r_p - среднее межчастичное расстояние.) Следует отметить, что, в отличие от экспериментов с коллоидными системами (показывающими хорошее согласие с выводами КТННУ- теории [8-10]), сравнение теоретических предсказаний с результатами лабораторного исследования монослойных пылевых структур в плазме емкостного высокочастотного (вч-) разряда не выявило убедительного соответствия со сценариями плавления, описанными как в КТННУ- теории, так и в GBI- теории [13, 14].

Обычно предполагается, что в случае осуществления КТННУ сценария оба фазовых перехода в системе являются переходами второго рода [7, 15]. Однако результаты ряда численных и теоретических исследований показывают, что в зависимости от типа

потенциала парного взаимодействия частиц в двумерных системах оба перехода могут быть первого рода, а также один из них может быть переходом первого рода, а другой - второго рода [16-18].

В настоящей работе представлены результаты численного исследования термодинамических свойств сильно неидеальных (жидкостных и кристаллических) двумерных систем частиц, взаимодействующих с экранированным кулоновским потенциалом типа Юкавы, в широком диапазоне их параметров неидеальности с шагом изменения величины Γ^* , достаточным для устранения неоднозначности в определении поведения систем вблизи точек фазовых переходов.

Численное моделирование проводилось методом молекулярной динамики Ланжевена, основанным на решении системы из N_p обыкновенных дифференциальных уравнений движения, (где N_p - число частиц в расчетной ячейке) с учетом силы Ланжевена F_{ran} , отвечающей за стохастический характер движения частиц с заданной кинетической температурой T . Техника моделирования подробно описана в работе [2]. Расчеты были выполнены для однородных двумерных систем Юкавы с параметрами экранирования $\kappa \equiv r_p/\lambda = 1, 1.5, 2, 3, 4$ (где $r_p = (N_p/S)^{1/2}$, aS – площадь моделируемой ячейки). Для моделирования протяженного однородного слоя задавались периодические граничные условия в двух выбранных направлениях (x и y). Число независимых частиц в центральной счетной ячейке N_p варьировалось от 256 до 4096. В зависимости от числа частиц длина обрезания потенциала r_{cut} менялась от $5r_p$ до $25r_p$. Основные данные были получены для $N_p = 1024$ независимых частиц при длине обрезания потенциала $r_{\text{cut}} = 12r_p$.

Для анализа термодинамических свойств моделируемых систем уравнения движения решались для различных эффективных параметров: параметра неидеальности, Γ^* и параметра масштабирования, $\xi = \omega^*/v_{\text{fr}}$, где $\omega^* = \{2(eZ)^2(1+\kappa+\kappa^2/2)\exp(-\kappa)/(r_p^3\pi M)\}^{1/2}$, M – масса частицы. Величина эффективного параметра неидеальности Γ^* менялась в пределах от ~ 5 до 275, а величина параметра масштабирования варьировалась от $\xi \approx 0.25$ до $\xi \approx 4$ ($\xi \approx 0.25; 0.5; 1; 2; 4$), в диапазоне, типичном для условий экспериментов в плазме газовых разрядов [2].

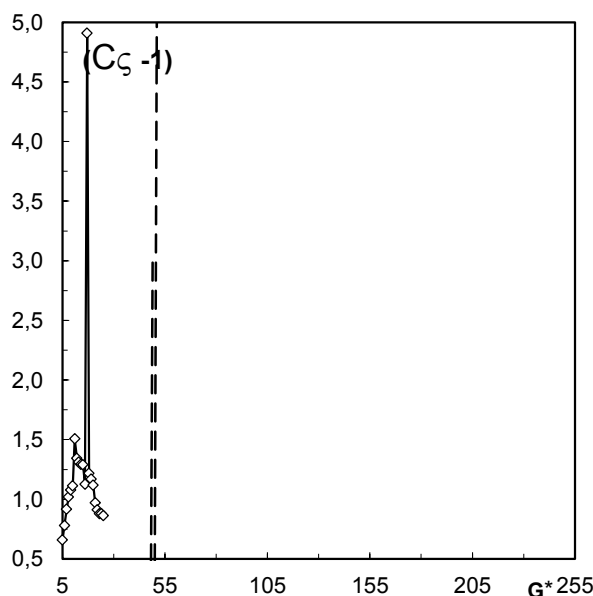


Рис. 1. Зависимость $(C_V - 1)$ от Γ^* для двумерных систем с экранированным кулоновским потенциалом взаимодействия, полученная на основе усредненных данных $\delta U(\Gamma^*)$

Значения теплоемкости, $C_V=(\partial U/\partial T)_V$, полученные путем дифференцирования усредненных данных $\delta U(\Gamma^*)$, показаны на рис. 1. Легко заметить две особенности кривой $C_V(\Gamma^*)$ вблизи $\Gamma^*=98$ (скачок) и $\Gamma^*=154$ (резкий рост), соответственно.

Следует подчеркнуть, что наблюдение конечного пика теплоемкости C_V вблизи перехода "кристалл-гексатическая фаза" и отличие наблюдаемого скачка C_V вблизи перехода "гексатическая фаза-жидкость" от классической функции Хевисайда, очевидно, связаны с математическими особенностями интегрирования/дифференцирования дискретных данных. Поскольку, чем грубее разбиение таких данных, тем, естественно, более "широк" наблюдаемый пик и меньше его амплитуда при их дифференцировании в районе скачка, и тем более невыразительными становятся точки, найденные путем их интегрирования.

В данной работе получены новые результаты численного исследования термодинамических функций и характеристик таких, как внутренняя энергия, энтропия и коэффициент теплоемкости, для сильно неидеальных (жидкостных и кристаллических) систем частиц, взаимодействующих с экранированным кулоновским потенциалом типа Юкавы. Моделирование проводилось для двумерных структур в широком диапазоне параметров, соответствующих условиям экспериментов в лабораторной пылевой плазме, для систем с эффективным параметром неидеальности $\Gamma^*>5$.

Обнаружено, что вышеуказанные термодинамические характеристики имеют две особые точки на линии плавления исследуемых систем вблизи значений параметров неидеальности $\Gamma^*=98$ и $\Gamma^*=154$. Поведение термодинамических характеристик вблизи этих точек показывает, что наблюдаемые вблизи них фазовые переходы являются переходами второго и первого рода, соответственно. Полученные результаты могут рассматриваться в качестве дополнительного подтверждения сценария двухстадийного плавления двумерных систем Юкавы. Полученные результаты сравниваются с существующими экспериментальными, численными и аналитическими данными.

Результаты настоящей работы могут быть легко обобщены для систем с широким кругом изотропных парных потенциалов, которые представляют интерес в физике плазмы, медицине, биологии, а также в физике полимеров и других коллоидных систем.

Данная работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант №13-08-00263-а), Министерством образования и науки Российской Федерации, а также Программой Президиума РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.Z. Cummins, E.R. Pike. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*. New York: Plenum, (1974).
2. V.E. Fortov, G.E. Morfill. *Complex and Dusty Plasmas*. CRC Press, (2010).
3. D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B.* **19** (1979) 2457.
4. J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, *J. Phys. C.* **6** (1973) 1181.
5. A.P. Young, *Phys. Rev. B.* **19** (1979) 1855.
6. S.T. Chui, *Phys. Rev. B.* **28** (1983) 178.
7. K. Strandburg. *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 161.
8. C.A. Murray, R.A. Wenk. *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1200.
9. A.H. Marcus, S.A. Rice. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2577.
10. R.E. Kusner et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 3113.
11. O.S. Vaulina et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 195001.
12. O.S. Vaulina, E.V. Vasilieva. *Phys. Lett. A.* **378** (2014) 719.
13. A.Melzer et al. *Phys. Rev. E.* **53** (1996) 2757.
14. V. Nosenko, S.K. Zhdanov, A.V. Ivlev et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 015001.
15. M. Mazars, arXiv:1301.1571[cond-mat.stat-mech], 2013.

16. Bladon, Frenkel. *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2519.
 17. T. Chou and D. R. Nelson, *Phys. Rev. E.* **53** (1996) 2560.
 18. B.K. Clark, M. Casula, D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 055701

ГЛОБАЛЬНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ ЖИДКОСТЕЙ И РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

Кулинский В.Л.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина, 65082,
 Одесса, Дворянская 2. E-mail: kulinskij@onu.edu.ua

В докладе представлен обзор основных результатов Глобального Изоморфизма леннард-джонсовских флюидов и решеточного газа (модели Изинга). На феноменологическом уровне теория является геометрической интерпретацией известных эмпирических закономерностей теории жидкостей: закона прямолинейного диаметра плотности кривой сосуществования [1]:

$$\frac{n_{liq} + n_{gas}}{2n_c} = 1 + A \frac{T_c - T}{T_c} \quad (1)$$

и прямолинейности Зено-линии [2] (закон Бачинского)

$$Z = \frac{P}{nT} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{n}{n_*} + \frac{T}{T_*} = 1 \quad (2)$$

и существенно опирается на концепцию «треугольника жидкостно-газовых состояний» флюида, предложенного в работах Е. Апфельбаума и В. Воробьева [3-6].

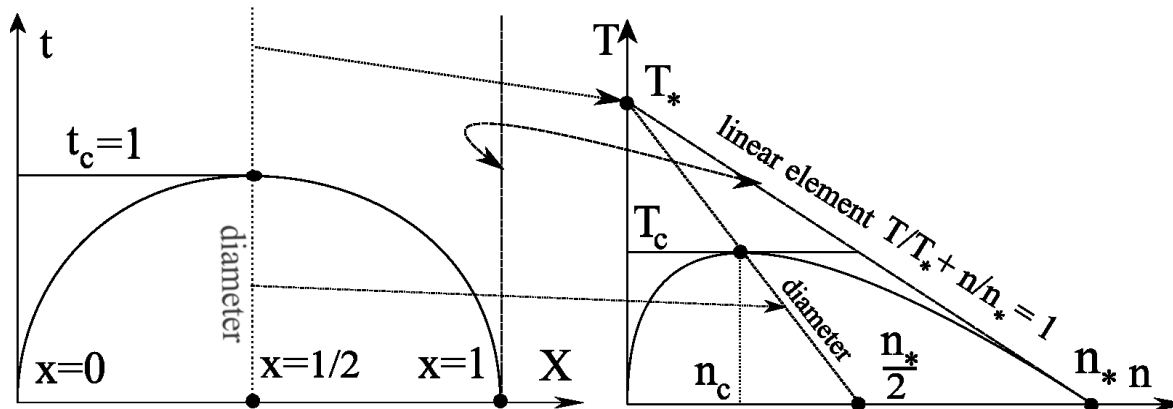


Рис. 1 Соответствие прямолинейных элементов фазовых диаграмм решеточного газа (слева) и флюида (справа)

Основным элементом теории Глобального Изоморфизма является проективное преобразование фазовых диаграмм флюида и решеточного газа (модели Изинга) вида (см. Рис. 1) [7, 8]:

$$n = n_* \frac{x}{1 + zt}, \quad T = T_* \frac{zt}{1 + zt}, \quad z = \frac{T_c}{T_* - T_c} \quad (3)$$

где параметры связаны с потенциалом взаимодействия леннард-джонсовского типа $\Phi_{attr}(r) \sim -\frac{1}{r^6}$ соотношениями:

$$B_2^{(vdw)}(T_*) = 0, \quad n_* = \frac{T}{B_3(T)} \frac{dB_2(T)}{dT} \Big|_{T=T_*}, \quad z = \frac{d}{6} \quad (4)$$

где B_n - вириальные коэффициенты.

Преобразование (1) позволяет получить соотношение между термодинамическими потенциалами Гиббса указанных систем [9]:

$$P(T, \mu)V = N g(t(T), h(T, \mu)) \quad (5)$$

Это позволяет в частности связать координаты критических точек флюида и решеточной модели, критические факторы сжимаемости [10] (см. Таблица 1) а также установить взаимосвязь между поверхностным натяжением флюида и решеточного газа.

Таблица 1. Критические факторы сжимаемости полученные на основе глобального изоморфизма для различных решеточных моделей (простая кубическая (sc), объемноцентрированная (bcc) гранецентрированная (fcc)) и сравнение с Z_c для реальных флюидов

	α	t_c	$Z_c^{(LG)}$	$Z_c^{(fl)}$
sc	1	4.51	0.221	0.281
bcc	2	6.35	0.239	0.214
fcc	4	9.80	0.246	0.17

Fluid	CH ₃ OH	H ₂ O	NH ₃
Z_c	0.19	0.23	0.25

Fluid	Li	K	Na	Cs	Rb	Hg
Z_c	0.17	0.22	0.14	0.20	0.22	0.39

Fluid	He	H ₂	Ne	Ar	Kr	Xe
Z_c	0.30	0.32	0.30	0.29	0.29	0.29

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Cailletet and E.C. Mathias, *Comptes rendus hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*. **102** (1886) 1202.
2. D. Ben-Amotz and D.R. Herschbach. *Israel Journal of Chemistry*. **30** (1990) 59.
3. Е.М. Apfel'baum, В.С. Воробьев, Г.А. Мартынов. *Журнал структурной химии*. **47** (2006) 113.
4. Е.М. Apfel'baum and V.S. Vorob'ev. *Ukrainian Journal of Physics*. **56** (2011) 838.
5. Е.М. Apfel'baum, V.S. Vorob'ev, G.A. Martynov. *Journal of Physical Chemistry A*. **112** (2008) 6042.
6. Е.М. Apfel'baum, V.S. Vorob'ev, G.A. Martynov. *Journal of Physical Chemistry B*. **110** (2006) 8474.
7. V.L. Kulinskii. *J Chem Phys*. **133**, **3** (2010) 034121.
8. V.L. Kulinskii. *J Phys Chem B*. **114**, **8** (2010) 2852-5.
9. L.A. Bulavin, V.L. Kulinskii. *J Phys Chem B*. **115**, **19** (2011) 6061.
10. V.L. Kulinskii. *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 184119.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА МОДЕЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ С АНИЗОТРОПНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ММВ

Литинский Г.Б., Тарахнео Е.В.

Национальный университет гражданской защиты Украины,
Украина, 61023, Харьков, ул. Чернышевская, 94.
E-mail: litinskii@yandex.ru

Для описания диэлектрических и термодинамических свойств полярных жидкостей, в работах [1,2] была предложена модель заторможенного вращения молекул (МЗВМ), приводящая к достаточно точным аналитическим выражениям для соответствующих функций жидкости дипольных твёрдых сфер (ДТС).

Полярная жидкость в рамках этой модели представляет собой “макромолекулярный клубок” – статистическую дипольную цепочку молекул, связанных между собой анизотропными электростатическими силами. Возможность такого «одномерного» представления трёхмерной жидкости обусловлена анизотропией дипольного потенциала – наличием выделенной ориентации, отвечающей минимуму энергии взаимодействия частиц.

В последующих работах [3,4] эта модель была обобщена на случай взаимодействия вторых соседей в цепочке, а также на жидкость квадрупольных (КТС) и диполь-квадрупольных (ДКТС) твёрдых сфер [5,6].

В плотной жидкости ДТС в приближении взаимодействия ближайших соседей, энергия взаимодействия которых описывается дипольным потенциалом

$$\beta u_{dd}(\theta) = -a \cos \theta, \quad (1)$$

вклад в свободную энергию жидкости выражается через стат сумму пары ближайших частиц и имеет вид:

$$\beta F_d / N = - \ln \left(\frac{\sinh(a)}{a} \right) \quad (2)$$

где $a = 2\beta\rho d^2$ – параметр диполь-дипольного взаимодействия; d – дипольный момент; $\rho = N\sigma^3/V$ – плотность, а $\beta = (kT)^{-1}$.

В жидкости КТС [5] энергия взаимодействия:

$$\beta u_{QQ}(\theta) = -b(1 - \cos^2 \theta), \quad (3)$$

а выражение для свободной энергии –

$$\beta F_Q / N = - \ln \left(\frac{\sqrt{\pi} e^b \operatorname{erf}(\sqrt{3b})}{2\sqrt{3b}} \right) \quad (4)$$

зависит от параметра квадруполь-квадрупольного взаимодействия $b = 3\beta\rho^{5/3}Q^2$.

Это выражение плохо согласуется с данными машинных экспериментов, поскольку в квадрупольных системах «одномерная» (цепочечная) модель структуры жидкости недостаточна ввиду возможности образования разветвлённых (трёхмерных) структур[6].

Аналогичным образом можно получить сравнительно простые и точные аналитические выражения и для термодинамических и диэлектрических функций жидкости ДКТС, которые существенным образом будут зависеть от относительного вклада квадрупольных сил – параметра $\gamma = b/a$. Так, например, увеличение γ ведёт к разрушению квазиодномерной дипольной цепочки и, соответственно, к уменьшению величины фактора Кирквуда в жидкости ДКТС.

В этой работе рассмотрена также простейшая модель «реальной» полярной жидкости – с анизотропным потенциалом отталкивательных (обменных) сил, моделирующим

анизотропию формы молекулы – жидкость дипольных *твёрдых эллипсоидов вращения* (ТЭВ).

Простейший потенциал, описывающий форму молекулы имеет вид:

$$V_{\text{ст}}(\theta) = u_0 [1 + \delta (3\cos^2\theta_1 + 3\cos^2\theta_2 - 2)], \quad (5)$$

где параметр анизотропии

$$\delta = (a^2 - b^2)/(a^2 + b^2) \quad (6)$$

зависит от соотношения длин большой (a) и малых (b) полуосей ТЭВ.

Случай $\delta = 0$ отвечает ТС, $a > b$ ($\delta > 0$) – удлинённым молекулам, а $a < b$ ($\delta < 0$) – плоским.

Деформация молекулы (ТС) вдоль направления дипольного момента существенно меняет дипольную структуру жидкости: уплощение молекулы ($\delta < 0$) приводит к стабилизации дипольной цепочечной структуры, в то время как её удлинение ($\delta > 0$) стабилизирует антиферромагнитную цепочечную структуру. Аналогичные изменения возникают и в случае молекул с дипольным моментом, лежащим перпендикулярно главной оси ТЭВ.

Рассчитаны термодинамические и диэлектрические функции жидкости дипольных ТЭВ, которые находятся в согласии с данными машинных экспериментов [8,9] и поведением реальных жидкостей [10]

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Б. Литинский. *Ж. структ. химии*. **39** (1998) 843.
2. Г.Б. Литинский. *Вестн. Харьк. ун-та*. **3** (1999) 59.
3. Г.Б. Литинский. *Журн. структ. химии*. **45** (2004) 86.
4. Г.Б. Литинский. *Журн. структ. химии*. **49** (2008) 907.
5. Г.Б. Литинский. *Журн. структ. химии*. **47** (2006) 45.
6. Г.Б. Литинский. *Ультразвук и термодин. св-ва в-ва*. **38** (2012) 45.
7. Г.Б. Литинский. *Теплофизика высоких темп.* **48** (2010) 32.
8. R. Berardi, S. Orlandi, C. Zannoni. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 1493.
9. R. Berardi, S. Orlandi, C. Zannoni. *Int. J. Mod. Phys.C*. **10** (1999) 477.
10. Г.Б. Литинский. *Хим. физика*. **18** (1999) 55.

ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И РАСЧЕТ КАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Безверхий П.П., Мартынец В.Г.

ИНХ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3.

E-mail: mart@niic.nsc.ru

Существующие уравнения состояния (УС) жидкостей и газов обычно содержат много членов с дробными показателями степени и члены экспоненциального типа с несколькими регулируемыми константами (от 50 до 100). И хотя эти уравнения используются для получения справочных таблиц термодинамических свойств [1], их вид приводит к значительным трудностям при практических расчетах. Кроме того, эти уравнения описывают, в основном, регулярное поведение систем, не претендуя на описание критической области. С другой стороны, большинство существующих масштабных уравнений состояния для описания критической области сложны и мало пригодны для практических применений (см., например, [2]). Если же в требуемых интервалах изменения параметров отсутствуют экспериментальные или табличные данные, то важно иметь комбинированное уравнение состояния, позволяющее рассчитывать, как регулярное, так и критическое поведение различных термодинамических величин. Имея такое уравнение,

можно, располагая лишь P, ρ, T данными, рассчитать с помощью известных термодинамических соотношений и другие свойства системы, в том числе и калорические.

Нами проведена аппроксимация имеющихся P, ρ, T данных CO_2 в интервалах $0 < \rho/\rho_c < 2$, $217 \text{ K} < T < 430 \text{ K}$, $0 < P < 25 \text{ МПа}$. Аппроксимация проводилась с помощью нового объединенного уравнения состояния (ОУС) [3], имеющего вид $P/P_c = (1 - Y) P_{reg}/P_c + Y P_{scal}/P_c$. Оно включает новую регулярную часть P_{reg} , описывающую P, ρ, T данные жидкости и газа вдали от критической точки, сингулярную часть P_{scal} – масштабное уравнение состояния, описывающее поведение системы в критической области, и объединяющую эти уравнения кроссоверную функцию $Y = \omega \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \exp(-\mu(\Delta\rho)^2)$. Здесь $\tau = (T - T_c)/T_c$, $\omega = \rho/\rho_c$, $\Delta\rho = \omega - 1$, λ и μ – подгоночные константы, $\operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|)$ – функция ошибок Лапласа. Регулярная часть уравнения состояния имеет вид:

$$p_{reg} / p_c = \frac{\omega t}{z_c} \{ 1 + A_1 (f_1(t) - 1/t) \omega \varphi(\omega) - A_2 \omega f(t) - A_3 \frac{\omega}{t} + \frac{A_4 \omega}{(1 - A_6 \omega)} + A_5 \omega^4 / (1 - A_6 \omega)^4 + A_7 \omega^5 t^3 e^{-5\omega - 3t} + A_8 (\omega_t - \omega)^3 (3\omega - \omega_t) \omega^2 (e^{5/t} - 1 - 5/t) \} \quad (1)$$

Она содержит 8 подгоночных констант $A_1 - A_8$ [3] три из которых (A_3, A_5, A_7) выражаются через оставшиеся 5 подгоночных констант при использовании условий критической точки ($p_{reg}(p_c, T_c) = p_c$, $(\partial p_{reg} / \partial \rho)_{T_c} = 0$, $(\partial^2 p_{reg} / \partial \rho^2)_{T_c} = 0$). Здесь $\omega_t = \rho_{tr}/\rho_c$, ρ_{tr} – плотность жидкости в тройной точке, $t = T/T_c$, $f(t) = \exp(-1/t) - 1$, $f_1(t) = \exp(1/t) - 1$, $z_c = p_c/\rho_c R T_c$ – фактор сжимаемости в критической точке, $\varphi(\omega) = (\omega_t - \omega)^2 (4\omega - \omega_t)$. Масштабное (скейлинговое) уравнение состояния [3] содержит критические значения p_c, ρ_c, T_c и подгоночные константы $q, k, M - a_p, C_1$,

$$p_{scal} / p_c = 1 - k (q_p - q)^\gamma \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} \left(1 + \frac{\delta}{1 + \delta} \Delta\rho \right) + k (\tau + q_p |\Delta\rho|^{1/\beta})^\gamma (\Delta\rho + \Delta\rho^2) - k |\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta}{1 + 2\beta} \frac{q_p |\Delta\rho|^{1/\beta}}{\tau} \right) + (M - a_p) \tau + C_1 \tau^2 / 2, \quad (2)$$

здесь k – коэффициент сжимаемости в асимптотической зависимости $p_c K_T = \tau^\gamma / k$ на критической изохоре. Величина q – коэффициент в выражении для бинодали $\Delta\rho = \pm (-\tau/q)^\beta + B(-\tau)^{1-\alpha}$, $q_p = 4.0015q$, $\gamma, \beta, \delta, \alpha$ – критические индексы, $M - a_p = s_c T_c / p_c - a_p$, s_c – критическая энтропия на единицу объема, a_p – константа в преобразованиях Покровского [4]. Значения $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, $\alpha = 0.11$ взяты в согласии с 3-х мерной моделью Изинга [5]. Критические параметры CO_2 взяты из [1]: $T_c = 304.1282 \text{ K}$, $\rho_c = 467.6 \text{ кг/м}^3$, $p_c = 7.3773 \text{ МПа}$, $\omega_t = 2.520381$. Всего ОУС содержит 14 системно-зависимых констант. Для аппроксимации экспериментальных P, ρ, T данных использовалась минимизация квадратичного функционала относительных отклонений давления $(p_{i,exp} - p_{i,calc})/p_{i,exp}$. Массив обрабатываемых данных (731 точка) был сформирован из табличных значений до 25 МПа [1], не включающих критическую область, и экспериментальных P, ρ, T данных [6,7] в широкой окрестности критической точки. Среднеквадратичная ошибка описания данных во всей области жидкого, газового и критического состояний составила $\pm 0.63\%$ (AAD = 0.42%). Затем, используя найденные константы ОУС, была рассчитана теплоемкость C_v на изохорах и изотермах (включая критическую область) и на бинодали. Для расчета теплоемкости использовано хорошо известное выражение:

$$C_v = C_{v,reg} - z_c R t \int_0^w \left[Y \frac{\partial^2 (p_{scal} - p_{reg})}{\partial t^2} \right] \frac{dw}{w^2} - 2 z_c R t \int_0^w \left[\frac{\partial (p_{scal} - p_{reg}) / p_c}{\partial t} \right] \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_w \frac{dw}{w^2} - 2 z_c R t \int_0^w \left(p_{scal} - p_{reg} \right) / p_c \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} \right)_w \frac{dw}{w^2} \quad (3)$$

Интегралы в(3), не выражаемые в элементарных функциях, вычислялись с помощью простой программы. $C_{v,reg}$ имело вид:

$$C_{v,reg} = C_{v,id} - R t \{ A_1 e^{(1/t)/t^3} \cdot I_1 - A_2 e^{(-1/t)/t^3} \omega + A_7 e^{(-3t)} 3t^2 (4 - 8t + 3t^2) I_2 + 25 A_8 e^{(5/t)/t^3} \cdot I_3 \}, \quad (4)$$

где $I_1 = \omega(\omega - \omega_t)^3$, $I_2 = -e^{(-5\omega)} [24/5^4 + 24\omega/5^3 + 12\omega^2/25 + 4\omega^3/5 + \omega^4]/5 + 24/5^5$, $I_3 = -\omega^2(\omega_t - \omega)^4/2$.

Результаты

Результаты расчета C_v вдоль изохор и их сравнение с экспериментом [8-10], представленные на рис. 1 и 2, показывают вполне удовлетворительное согласие. На рис.3 показано сравнение вычисленных и экспериментальных [11, 12] значений C_v вдоль изотерм. На рис. 4 приведено также сравнение вычисленных с помощью констант ОУС значений скорости звука w с табулированными данными [1] вдоль бинадали.

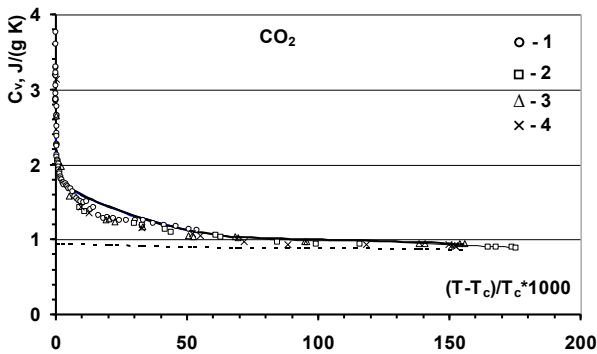


Рис.1. Теплоемкость CO₂ на околокритических изохорах. 1 – 468.57 кг/м³ [8], 2 – 467.5 кг/м³, 3 – 470.1 кг/м³, 4 – 461.2 кг/м³ [9]. Сплошная линия – расчет с использованием констант ОУС при $\rho = \rho_c$, пунктир – $C_{v,reg}$.

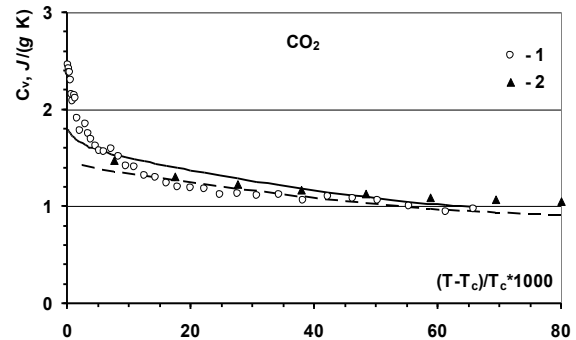


Рис.2. Теплоемкость CO₂ при $\rho < \rho_c$ 1 – $\rho = 412.13$ кг/м³ [8]; 2 – $\rho = 368.4$ кг/м³, [10]. Сплошная (412 кг/м³) и пунктирная (368.4 кг/м³) линии – расчет с использованием констант ОУС

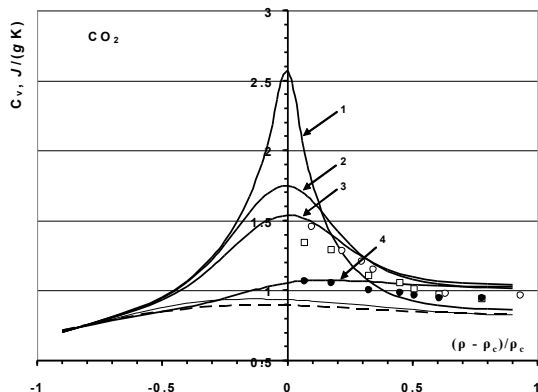


Рис.3. C_v вдоль изотерм $T > T_c$. Эксперимент: ● – 323.087 К [8], □ – 308.09 К [11], ○ – 305.09 К [12]; Сплошные кривые – расчет с использованием констант ОУС (1 – 304.14 К, 2 – 305.09 К, 3 – 308.1 К, 4 – 323.09 К), пунктир – $C_{v,reg}$

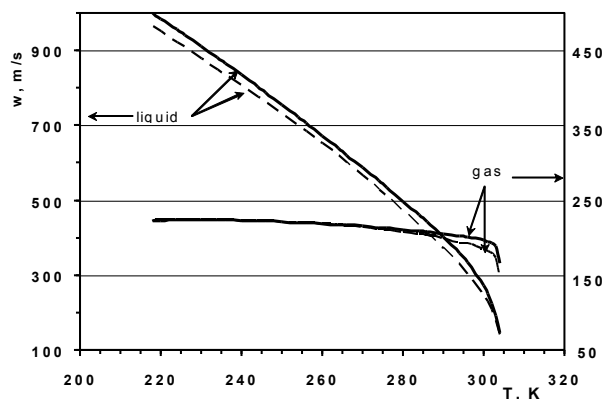


Рис.4. Сравнение вычисленных с помощью констант ОУС значений скорости звука w (сплошные линии) с табулированными данными [1] (пунктир) вдоль бинадали

Заключение

В работе проведено единое описание термических и калорических свойств CO_2 . По P, ρ, T -данным (без привлечения C_v -данных) найдены коэффициенты объединенного термического уравнения состояния (14 коэффициентов) и по известным термодинамическим соотношениям с помощью этих коэффициентов рассчитано поведение изохорной и изобарной теплоемкостей, а также скорости звука на бинодали. Вычисленные значения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Точность описания C_v составляет около $\pm 8\%$.

Работа поддержана грантом РФФИ 12-08-00293 и междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 25.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Span, W. Wagner. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **25** (1996) 1509.
2. S.V. Kiselev. *Fluid Phase Equilibr.* **222–223** (2004) 149.
3. П.П. Безверхий, В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен, А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин. *Теплофизика и аэромеханика*. **19**, **4** (2012) 679.
4. A.Z. Patashinskii and V.L. Pokrovskii. *Fluctuation Theory of Phase Transitions*. Pergamon, Oxford, 1979.
5. V.A. Agayan, M.A. Anisimov, J.V. Sengers. *Phys.Rev. E*. **64** (2001). 026125-1-19.
6. В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен. В «*Теплофизические свойства веществ и материалов. ГСССД.*». Изд. Стандарты. **13** (1979)13.
7. P. Nowak, Th. Tielkes, R. Kleinrahm and W. Wagner. *J. Chem. Thermod.* **29** (1997) 885.
8. L. Beck, G. Ernst, J. Gurtner. *J. Chem. Thermodyn.* **34** (2002) 277.
9. I.M. Abdulagatov, N.G. Polikhronidi, R.G. Batoryova. *J. Chem. Thermodyn.* **26** (1994) 1031.
10. J.W. Magee; J.F. Ely. *Int. J. Thermophys.* **7** (1986) 1163.
11. Х.И. Амирханов, Н.Г. Полихрониди, Р.Г. Батырова. *Теплоэнергетика*. **3** (1970) 70.
12. Х.И. Амирханов, Н.Г. Полихрониди, Б.Г. Алибеков, Р.Г. Батырова. *Теплоэнергетика*. **18** (1971) 59.

АППРОКСИМАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР НА ПРИМЕРЕ АЛКАНОВ И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ.

Назмутдинов А.Г., Веревкин С.П., Комиссарова А.А.

Самарский государственный технический университет, Россия, Самара.

E-mail: aljanus@yandex.ru

Знание о фазовом равновесии жидкость-пар является одним из необходимых условий развития уравнений состояния. Сведения о давлении насыщенных паров органических веществ необходимы для многих прикладных задач химической технологии и промышленной экологии.

Для исследования паро-жидкостного равновесия индивидуальных веществ используют различные методы, однако ни один из них не применим для всего температурного диапазона сосуществования равновесных фаз. Каждый из методов имеет ограничения по диапазону и точности измерения. Для диапазона средних («атмосферный») и повышенных давлений используются прямые методы (статический и эбулиометрический), а для низких давлений - косвенные методы (транспирации, эффузионный, хроматографический). Ни один из методов в отдельности не позволяет достаточно надежно прогнозировать давление пара за пределами

диапазона эксперимента. Совместная обработка всех имеющихся серий измерений может повысить достоверность корреляционного уравнения. При этом возникает вопрос проверки согласуемости данных, полученных разными способами и разными исследователями. Сравнение в масштабе абсолютных значений давлений или в логарифмической шкале от обратной температуры может указать на несоответствие серий экспериментов лишь при грубых измерениях. Более чувствительным способом является рассмотрение зависимости отклонений логарифма давления пара от прямой, проведенной через минимальные и максимальные точки диапазона исследования. Такой графический метод позволяет увидеть нарушение непрерывности зависимости, вызываемый систематическими погрешностями. Метод ранее применялся к процессу плавления некоторых галогенбензолов в работе [1] и был назван методом «арки» (arcmethodology) [2].

В качестве примера приведены графики P-T зависимости н-нонана.

Из представленных ниже рисунков видно, что только на рис. 3 точки, полученные статическим методом, не согласуются с зависимостью, полученной эбулиометрическим методом. Эти отклонения вызваны не случайными погрешностями и корреляционная линия при этом будет смещена от истинной зависимости.

Если отклонения данных, полученных разными методами в пределах оценок погрешностей эксперимента, то они должны быть использованы в совместной обработке.

$$\Delta = \ln(p) - (A + 1), \quad (1)$$

где A и B - коэффициенты уравнения $\ln P = A + 10^4/T$.

Методика применена нами к массиву экспериментальных данных нормальных алканов (от метана до эйкозана) и линейных алифатических спиртов (метанол-октадеканол).

Выполнен анализ широко используемых аппроксимирующих уравнений, часть из которых принято называть «эмпирические», а другие - «полутеоретические». Показано, что качество приближения уравнения к массиву экспериментальных данных зависит не столько от теоретической обоснованности, сколько от гибкости уравнения. Критерием адекватности используемого уравнения являются отклонения экспериментальных значений функции от аппроксимированной линии, это отклонение должно быть соразмерно с экспериментальной погрешностью.

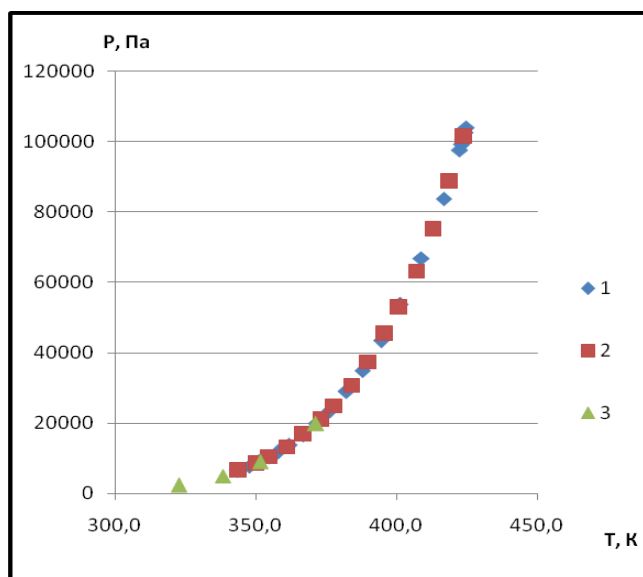


Рис.1. Экспериментальная P-T зависимость н-нонана: 1,2 - эбулиометрический метод [3,4], 3- статический метод [5]

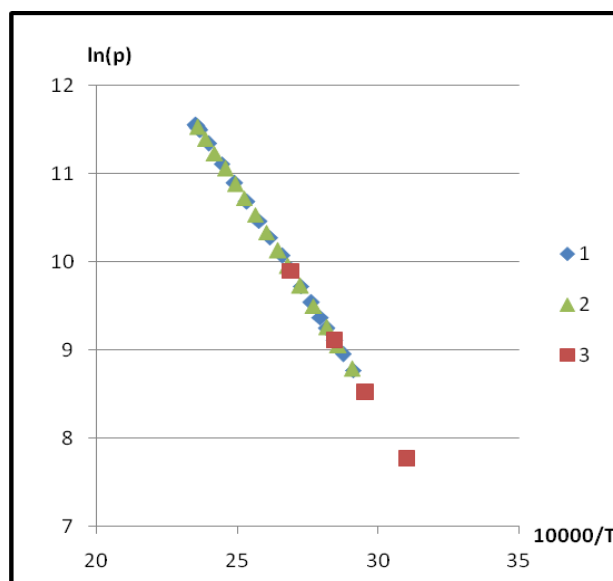


Рис.2. $\ln P = f(1/T)$ н-нонана: 1,2 - эбулиометрический метод [3,4], 3- статический метод [5]

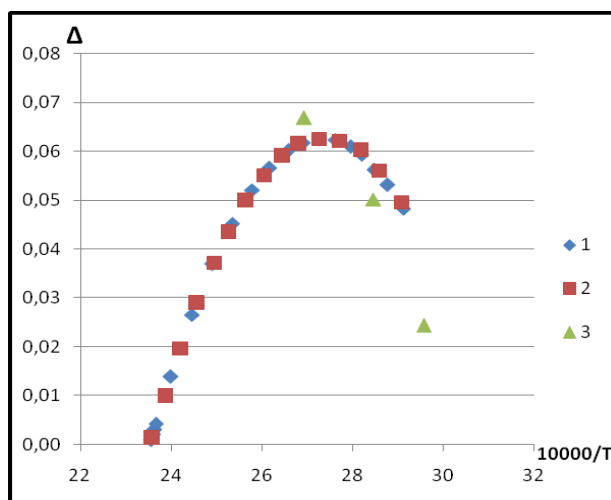


Рис.3 Представление экспериментальных данных методом «Арка» для н-нонана: 1,2 - эбулиометрические методы [3,4], 3- статический метод [5]

Хорошими интерполяционными и экстраполяционными свойствами обладает уравнение ван-Лаара (2). Это уравнение использовано для аппроксимации P-T зависимостей многих классов соединений в работе [6].

$$\ln P = A + B/T + C \ln T + DT \quad (2)$$

Для расчетов давлений насыщенных паров во всем диапазоне равновесия от тройной точки до критической авторы работы [7] рекомендовали 5-ти параметрическое уравнение:

$$\log P = A + B/T + C \log T + DT + ET^2 \quad (3)$$

Ниже на примере нонана и декан приведены уровни приближения уравнения (2) к экспериментальным данным в сравнении с литературными.

Уравнение (2) даже при дальней экстраполяции позволяет хорошо оценивать критическое давление.

Таблица 1

Вещество	Сред. откл., Па	Макс. откл., Па	Сред.отн. откл., %	$P_c^{\text{экс}}$, бар [8]	$P_c^{\text{расч}}$, бар	уравн	Источник
Н-Нонан	10,7	65,5	0,05	22,9±0,5	22,8	2	[6]
	204,5	493	0,60		22,5	3	[7]
	2	6,1	0,01		22,7	2	Наш расчет
Н-Декан	417	12581	0,46	21,1±0,5	20,4	2	[6]
	2811	32345	2,11		20,6	3	[7]
	141	1429	0,13		20,8	2	Наш расчет

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

ЛИТЕРАТУРА

- Herry A.J. Oonk, Peter R. Van der Linde, Jan Huinik and Jacobus G. Blok. *J. Chem. Thermodyn.* **30** (1998) 897.
- Peter R. Van der Linde, Jacobus G. Blok, Herry A.J. Oonk. *J. Chem. Thermodyn.* **30** (1998) 909.
- Forziati A.F., Norris W.R., Rossini F.D. *J. Res. Nat. Bur.* **35** (1945) 555.
- B.D. Smith, R. Stivastava. *Physical science data.* **25** (1986).

5. Suhel Ahmad, Ralf Giesen, Klaus Lucas. *J. Chem. Eng. Data.* **49** (2004) 826.
6. Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров *Критически температуры и давления органических соединений*. СамНЦ РАН, Самара, 2009.
7. Carl L. Yaws. *Chemical Properties Handbook*. McGraw-HILL, 1999.
8. D. Ambrose, C. Tsonopoulos. *Chem. Eng. Data.* **40** (1995)531.

ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Неручев Ю.А., Болотников М.Ф., Коротковский В.И.

Курский государственный университет, Россия, Курск, ул. Радищева, д. 33.

E-mail: yuan2003@mail.ru

Специфические особенности жидкого состояния – интенсивность взаимодействия частиц и их большая неупорядоченность привели к заметному отставанию теории жидкости от теорий газового и кристаллического состояний. Это в первую очередь связано с отсутствием понимания всего спектра трудностей, которые необходимо преодолеть, чтобы строгими статистическими методами построить теорию жидкости. Прямые методы решения этой сложнейшей задачи пока не привели к желаемым результатам. Предлагаемый авторами нетрадиционный подход позволяет понять суть реальных препятствий, мешающих пониманию причин, тормозящих развитие теории жидкого состояния.

В рамках представлений дискретно-континуальной модели авторами получено [1, 2] дифференциальное соотношение:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{|E_p|}{V} + \frac{NkT}{V}, \quad (1)$$

которое позволяет изучать особенности упругих и калорических свойств конденсированных систем. Существенной особенностью этого соотношения является отсутствие в нем эмпирических констант и полная его согласованность с фундаментальными принципами термодинамики и статистической механики. Из него следует, что равновесные свойства системы взаимодействующих атомных центров определяются двумя вкладками: энергией взаимодействия E_p частицы величиной NkT , характеризующей интенсивность тепловых колебаний их центров масс.

Атом-атомный механизм, наблюдаемый во взаимодействии органических молекул [3], позволяет предполагать, что это уравнение будет справедливо и для широкого класса органических систем. Подтверждением этому служит возможность получить с помощью уравнения (1) известную эмпирическую формулу Льюиса [4]

$$\beta_T = \frac{\alpha T}{\rho \Delta E_v}, \quad (2)$$

которая хорошо согласуется с экспериментальными данными при нормальной температуре кипения для органических жидкостей с разной структурой молекул.

Изучение взаимосвязи энергии межмолекулярных сил E_p и плотности жидкости ρ [5-7] приводит к выводу о том, что в предельных и ароматических углеводородах, эфирах и других жидкостях энергия взаимодействия частиц пропорциональна квадрату плотности и достаточно точно описывается соотношением:

$$|E_p| = B \rho^2. \quad (3)$$

Величина B представляет собой индивидуальную константу вещества. При условии (3) уравнение (1) можно представить в виде

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = B \rho^3 + \frac{N}{N_0} \frac{RT}{M} \rho . \quad (4)$$

Коэффициент $\frac{N}{N_0}$, введен в уравнение (4), для учета ассоциации частиц.

Анализ соотношения (4), проведенный для кривой равновесия, в том числе и для критической области, бензола и других органических веществ, приводит к выводу о том, что они ведут себя как ассоциированные жидкости.

Причину межмолекулярной ассоциации в жидких средах М. Шахпаронов и В. Сперкач [8, 9] объясняли существованием «слабых» «химических» сил связи, названных ими силами Менделеева. Мы принимаем эту гипотезу и считаем, что наблюдаемая в критической области димерная ассоциация (см. табл.) свидетельствует о существовании этих сил.

Т _к -Т, К	N/N ₀
24,9	0,519
22,9	0,518
20,9	0,518
18,9	0,519
16,9	0,506
14,9	0,506
12,9	0,510
10,9	0,513
8,9	0,526
6,9	0,546

Вопрос о существовании и природе дальнедействующих сил связи долгое время оставался открытым, пока авторы [10] не обратили внимание на существование особого вида межмолекулярных «несобственных водородных» сил связи, проявляющих себя в системах с ковалентными С-Н связями. Эти «водородные» С-Н ...С-Нсвязи, обусловленные квантовомеханическим «переносом заряда», обеспечивают димерную структуру бензола и, по-видимому, димерную структуру других углеводородов.

В жидкой фазе доминирующий вклад в энергию межмолекулярных сил вносят дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности. Энергия же дальнедействующих сил связи компенсируется энергией сил отталкивания. По нашему мнению, их существование приводит к образованию «осциллирующих» комплексов, совершающих колебания относительно линии связи в поле дисперсионных сил. В паровой фазе, где расстояния между частицами значительны, части «распавшихся» димеров продолжают попарно взаимодействовать между собой.

Именно такой характер межмолекулярных сил, по мнению авторов [10], проявляется и в биологических системах, обеспечивающих условия их стабильности и развития.

Учет указанных составляющих межмолекулярных сил дает возможность предложить соотношение, позволяющее количественно оценить величину энергии взаимодействия частиц как жидкой, так и паровой фаз органических веществ. Для жидкой фазы соотношение имеет вид

$$|E_p| = B \rho^2 + b \rho^{1/3} \cdot [1 - (\rho/\rho_b)^\nu] . \quad (5)$$

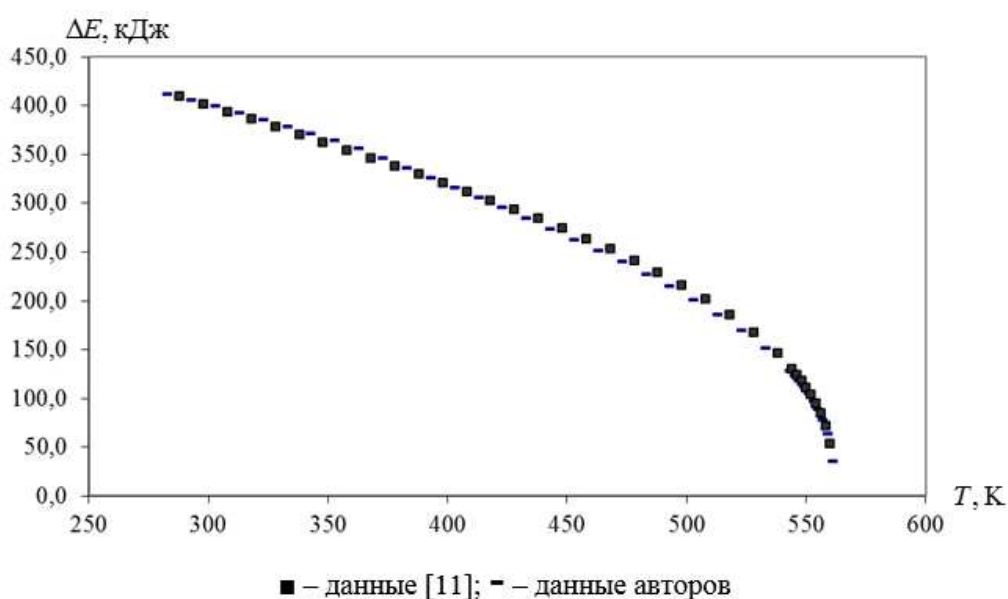
Величина степени ν определяется степенью n в потенциале сил отталкивания $\nu = (n - 1)/3$. Она принята равной 4. Величина ρ_b представляет собой плотность,

превышение которой приводит к необходимости учета энергии сил отталкивания. Как показывают расчеты, в качестве ρ_b можно принимать плотность жидкости при нормальной температуре кипения.

Высокую степень реалистичности принятых представлений демонстрирует приведенное ниже соотношение (6), позволяющее оценить величину разности внутренних энергий ΔE жидкой и паровой фаз по данным об индивидуальных константах углеводорода

$$|\Delta E| \approx B(\rho_L^2 - \rho_V^2) - b\rho_V^{1/3} + \frac{RT}{2M} \quad (6)$$

На рисунке приведен график зависимости величины $\Delta E(T)$, представляющей разность внутренних энергий жидкой и паровой фаз, построенный для бензола по данным [11] и по соотношению (6). $B = 0,533$, $b = 5045$. В области, примыкающей к точке кристаллизации бензола, принималась во внимание энергия сил отталкивания.



ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Неручев, М.Ф. Болотников. *ТВТ*. **46, 1** (2008) 45.
2. Ю.А. Неручев, В.И. Коротковский, Е.С. Жданова. *Мониторинг. Наука и Технологии*. **1, 10** (2012) 74.
3. А.И. Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. М.: Наука, 1971.
4. О.Д. Хвольсон. *Курс физики, т.3*. Берлин: ГИ РСФСР, 1923.
5. Ю.А. Неручев, В.В.Зотов. *Ультразвук и термодинамические свойства вещества*. (1986) 84.
6. Ю.А. Неручев, В.В.Зотов, В.В. Мелентьев. *Структура и равновесные свойства "простой" жидкости в околоскритической области*. КГПИ, Курск, 1990. Деп. в ВИНТИ 23.07.90. – № 4124 В 90.
7. Ю.А. Неручев, В.В. Зотов. *Ультразвук и термодинамические свойства вещества*. (1993) 5.
8. М.И. Шапаронов. *Введение в современную теорию растворов*. Высш. шк., М., 1976.
9. В.С. Сперкач, М.И. Шапаронов. *ЖФХ*. **64, 8** (1986) 2216.
10. Pavel Hobza, Klaus Muller-Dethlefs. *RSC Theoretical and Computational Chemistry Series*. **2** (2010) 228.
11. <http://nist.gov>

КРИТИЧЕСКИЕ (ЖИДКОСТЬ-ПАР) ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СОСТОЯНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Востриков С.В., Таразанов С.В.

*Самарский государственный технический университет (СамГТУ), 443010, г. Самара,
ул. Куйбышева 153, оф. 1.*

2009 г. - нами систематизирован эмпирический материал, накопленный к этому времени по критическим температурам и давлениям индивидуальных органических соединений следующих классов: алканы, алкилбензолы, галоген (фтор, хлор, бром) бензолы, алкилгалоген (фтор, хлор, бром) бензолы, фенолы, алкилфенолы, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты, алифатические и ароматические амины. Показана динамика накопления экспериментальных данных. Выполнен их анализ. Сформирована база данных для прогнозирования критических температур и давлений. Выполнен критический анализ основных методов прогнозирования этих свойств. Предложен альтернативный метод прогнозирования, основанный на индексах молекулярной связности Рандича и авторском подходе к определению парциальных вкладов и вида корреляционной составляющей метода. Сопоставлены прогностические возможности методов, показаны достоинства альтернативного авторского метода [1].

2009-2014 г. – медленно, но верно происходит пополнение базы экспериментальных данных по критическим температурам (T_c) и давлениям (P_c) органических соединений: 3 диалкиловых (гексил, октил, децил) эфира [2], 9 тетраалкоксититанов, $Ti[O(CH_2)_nH]_4$ с n от 2 до 10 [3], 15 соединений разных классов (бензойная кислота, 2-, 3- и 4-толуиловые кислоты, бензальдегид, 4-метилбензальдегид и 2-карбоксивензальдегид, фенилметанол и 4-метилфенилметанол, 1,3-пропандиол и 2,2-диметил-1,3-пропандиол, (Z)-9-метилоктадецеаноат, метил- тетра-, гекса- и окта-деcanoаты) [4], C_{40} , C_{44} , C_{60} n-алканы [5]. И это всё работы одной школы, в которой разработан и используется метод экспрессного измерения критических свойств термически нестабильных веществ путем импульсного нагрева. А что другие исследователи? Все ключевые вопросы решены? Нет запроса практики? Исчерпан ресурс методов, разработанных для определения критических свойств?

Действительно, четко обозначились основные проблемы получения эмпирической информации по критическим (жидкость-пар) свойствам:

- для первых представителей многих гомологических рядов критические свойства определены, и полученные значения могут только уточняться;
- переход к высшим представителям рядов или к полифункциональным соединениям осложняется ограниченной термической стабильностью веществ в их критической области. Никитин Е.Д. и др. указывают, что распад всех! соединений [2-5] начинался вблизи их критической точки даже при времени экспозиции 0,06-0,46 мс. Чирико и др. сообщают [6], что трехчленные аза-ароматические соединения (феназин и акридин), оказались термически нестабильными (а это структуры, относящиеся к достаточно устойчивым) при температуре на 300 К ниже их оцененных критических температур. Нами экспериментально установлено, что 2-, 3- и 4-метилбифенилы и их смеси с толуолом термически нестабильны во всем диапазоне составов при критических температурах (600-780К) [7], а для 4,4'-дитретбутилбифенила время экспозиции при определении критической температуры ($T_c > 825$ К) не должно превышать 0,5 с [8];

- методы экспрессного определения критических свойств пока могут обеспечить экспериментальную погрешность не ниже 6-9 К для T_c соединений, приведенных в [2-4], и 15 К – для приведенных в [5];
- возможности вычислительной техники вселили надежду на то, что теперь можно сместить акцент от эксперимента к расчету.

Итак, перспективы экспериментального определения критических свойств проблемных соединений очевидны. Возникает вопрос – какова ценность результатов, получаемых, например, для критической температуры с погрешностью в 10-15 К? Ведь для (C_{20} - C_{24}) н-алканов гомологическая разность составляет 8 К, а для (C_{40} - C_{44}) н-алканов и того меньше – всего 4 К [5]. То есть, погрешность становится в 3-4 раза выше гомологической разности. Тем не менее, такие сведения важны, ибо без них не может быть установлена взаимосвязь критических температур н-алканов со строением их молекул и/или другими физико-химическими свойствами, которая составляет основу многих методов прогнозирования T_c органических соединений.

С погрешностью в 10-15 К для T_c можно смириться, если речь идет об их дальнейшем использовании, например, при прогнозировании давлений насыщенного пара (P_{vp}) соединений и ошибка в 2-3 раза при этом возможна только в области $P_{vp} \leq 10$ Па. Однако совершенно неприемлемой оказывается ошибка в 2-3 раза при прогнозировании констант равновесия и, как следствие, составов равновесных смесей или кинетических характеристик химических превращений. А именно к таким и большим ошибкам приведет погрешность в 10-15 К для T_c какого-то одного компонента равновесной смеси, если осуществляется прогноз жидкофазного равновесия в системе с низкотлетучими веществами. Но только о таких веществах и идет здесь речь, поскольку органические соединения, обладающие высокой летучестью, имеют относительно низкие значения критических температур, их критические свойства определены надежно, а методы прогнозирования прочих физико-химических свойств обстоятельно протестированы.

Из сказанного следует, что требования к качеству критических свойств соединений в значительной степени определяются их дальнейшим применением к конкретным решаемым задачам, и для веществ с ограниченной термической стабильностью особая нагрузка ложится на методы прогнозирования этих свойств. Этому вопросу уделяется значительное внимание на протяжении всей истории развития критического состояния вещества. Основные методы массового расчета свойств, предвещающие создание каждого нового метода, детально анализируются разработчиками. Они рассмотрены и нами в монографии [1], дано сопоставление их прогностических возможностей в приложении к критическим температурам и давлениям соединений различных классов.

Период 2009-2014 г. также насыщен новыми предложениями по расчету свойств. Обращает на себя внимание большое стремление к решению всех проблем прогнозирования сразу. Благо, что этому способствует современный уровень вычислительных возможностей. Каков будет результат такого подхода, покажет время. Сейчас же важно констатировать факт создания М. Френкелем и др. масштабной работы [9], в которую вовлечены все накопленные к настоящему времени экспериментальные данные (по T_c - для 865 соединений и по P_c - для 677 соединений) и дескрипторы 171 типа. Авторы сообщают, что метод показал хорошую работоспособность при сопоставлении расчетных и экспериментальных значений. Он дает лучший прогноз, чем некоторые популярные методы, основанные на групповых вкладах (без привлечения нормальных температур кипения веществ). Авторами предсказаны критические свойства примерно для 8000 соединений (в базе NIST энтальпии образования приведены только для 7000 соединений!), не имеющих экспериментальных данных. Остается лишь сожалеть, что полученная информация не находится в свободном доступе для научной общественности.

Область наших научных интересов требует владения сведениями о T_c и P_c , не допускающими значительных отклонений прогнозируемых давлений паров веществ от эксперимента. При этом речь идет, в основном, о соединениях, обладающих низкой летучестью и ограниченной термической стабильностью в критической области. Для решения такой задачи нами разработан [1] и развивается метод прогнозирования критических свойств.

На данный момент завершены все экспериментальные и расчетные работы, позволившие адаптировать метод, изложенный в [1], к прогнозированию критических температур и давлений соединений еще двух классов – алкилбифенилов и алкилдифенилоксидов. При этом корреляции для T_c и P_c сохранили свой вид и значения коэффициентов, принятых в [1]. Набор кодовых чисел, рекомендованных для расчета суммарных индексов молекулярной связности второго порядка¹⁻² χ , был дополнен всего двумя значениями для каждого свойства – для углеродного атома типа C_{ar} -(C_{ar}) в бифенильном фрагменте и для углеродного атома типа C_{ar} -(O) в дифенилоксидном фрагменте. Таким образом, суммарное количество кодовых чисел, которое необходимо для расчета критических свойств соединений четырех классов – алканов, алкилбензолов, алкилбифенилов и алкилдифенилоксидов, равно всего 12. Причем значения двух из них задаются (1,00 – для первичного и 2,00 – для вторичного углеродного атома), а 10 настраиваются по надежным значениям для любого соединения (или нескольких соединений), имеющего в молекуле соответствующий структурный фрагмент. Вся прочая информация, содержащаяся в базе данных, может использоваться для проверки работоспособности метода и далее – для уточнения (в большинстве случаев чисто «косметического») значений кодовых чисел и/или коэффициентов основной корреляции. Результаты прогнозирования критических свойств алкилбифенилов (2-метил-БФ, 3-метил-БФ, 4,4'-диметил-БФ, 3-изопропил-БФ, 3-*трет*-бутил-БФ, 4,4'-ди-*трет*-бутил-БФ) тестированы нами [10] экспериментальными данными по давлениям их насыщенного пара (вплоть до нескольких Па) и являются вполне удовлетворительными – среднее абсолютное отклонение от эксперимента не превышает 5 % отн. Таковы прогностические возможности метода.

Знание критических свойств позволило интерпретировать результаты исследования жидкофазного химического равновесия в сложных многокомпонентных системах, решить задачу взаимосвязи термодинамических свойств алкилбифенилов и алкилдифенилоксидов со строением их молекул и рекомендовать оптимальные условия синтеза отдельных представителей этих гомологических рядов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: 1708).

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров. *Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования*. СИЦ РАН, Самара, 2009.
2. E.D. Nikitin, A.P. Popov, Bogatishcheva. *J. Chem. Thermodynamics*. **68** (2014) 288.
3. E.D. Nikitin, A.P. Popov, Yu.G. Yatluk, V.A. Simakina. *J. Chem. Eng. Data*. **55** (2010) 178.
4. E.D. Nikitin, A.P. Popov. *Fluid Phase Equilibria*. **380** (2014) 11.
5. E.D. Nikitin, A.P. Popov. *Fluid Phase Equilibria*. **379** (2014) 191.
6. R.D. Chirico, A.F. Kazakov, W.V. Steele. *J. Chem. Thermodynamics*. **42** (2010) 571.
7. Н.М. Репкин, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров, П.В. Наумкин. *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. **5** (2010) 31.

8. Н.М. Репкин, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров и др. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. **52** (2009) 27.
9. A. Kazakov, C.D. Muzny, V. Diky, R.D. Chirico, M. Frenkel. *Fluid Phase Equilibria*. **298** (2010) 131.
10. A.G. Nazmutdinov, I.A. Nesterov, T.A. Nazmutdinov, T.N. Nesterova. *Fluid Phase Equilibria*. **335** (2012) 88.

КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ ДО C₆₀H₁₂₂

Никитин Е.Д., Попов А.П.

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

E-mail: e-nikitin@mail.ru

Нормальные алканы C_nH_{2n+2}, начиная с ундекана ($n = 11$), термонестабильны в критической точке. Измерения критических свойств термонестабильных соединений могут быть проведены методами, обеспечивающими достаточно быстрый нагрев образца до критической температуры. Одним из таких методов является метод импульсного нагрева, разработанный нами ранее [1,2]. Метод основан на явлении перегрева жидкости. В исследуемую жидкость помещается проволочный зонд – платиновая проволока диаметром 20 мкм и длиной 1-3 см. Зонд разогревается импульсами электрического тока длительностью 10-1000 мкс до температуры спонтанного вскипания жидкости. Измеряется зависимость температуры спонтанного вскипания (достижимого перегрева) от давления. Линия достижимого перегрева жидкости, так же как бинодаль и спинодаль, заканчивается в критической точке. Таким образом, метод импульсного нагрева позволяет измерить критическую температуру и критическое давление вещества.

Измерения критической температуры и критического давления *n*-алканов с числом атомов углерода в молекуле $n = 40, 44$ и 60 были проведены при спонсорской поддержке Американского института инженеров-химиков (AIChE). Образцы *n*-алканов были приобретены у компаний Fluka и Aldrich. Перед измерениями критических параметров и после измерений чистота образцов определялась методом протонной магнитной спектроскопии (BRUKERAVANCEDRX 400). Содержание основного вещества не изменялось в процессе измерений критических свойств и составляло не менее 99.8%.

Была разработана новая схема расчета поправок к значениям критических параметров, которые получаются в ходе измерений методом импульсного нагрева. Ранее нами были измерены критические свойства *n*-алканов с числом атомов углерода от 19 до 36 [3]. Эти данные были пересчитаны с использованием новой схемы расчета поправок, чтобы согласовать между собой результаты, полученные в разные годы. Погрешность измерения критического давления для *n*-алканов C₁₉H₄₀-C₆₀H₁₂₂ оценивается нами в ± 0.05 МПа; погрешность измерения критической температуры равна ± 10 К для *n*-алканов C₁₉H₄₀-C₃₀H₆₂ и ± 15 К для алканов C₃₆H₇₄-C₆₀H₁₂₂.

Результаты измерений критических параметров *n*-алканов приведены на рис.1. Данные для алканов с числом атомов углерода $n = 1-18$ взяты из обзора [4]. Критические свойства *n*-алканов мы рекомендуем рассчитывать по следующим уравнениям:

$$T_c / K = 1314.6 \left(1 - 2.2798n^{-1/2} + 1.8995n^{-1} \right) \quad (1)$$

$$p_c / MPa = 215.84n^{-3/2} - 646.58n^{-2} + 555.06n^{-5/2} \quad (2)$$

Форма ур.(1) и (2) была предложена нами при рассмотрении свойств флюида, состоящего из цепных молекул [5]. Коэффициенты уравнений получены обработкой экспериментальных данных при $n = 5 - 60$. Уравнения (1) и (2) описывают экспериментальные данные для $n \geq 5$ с погрешностью 0.29% и 3.65% для критической температуры и критического давления, соответственно.

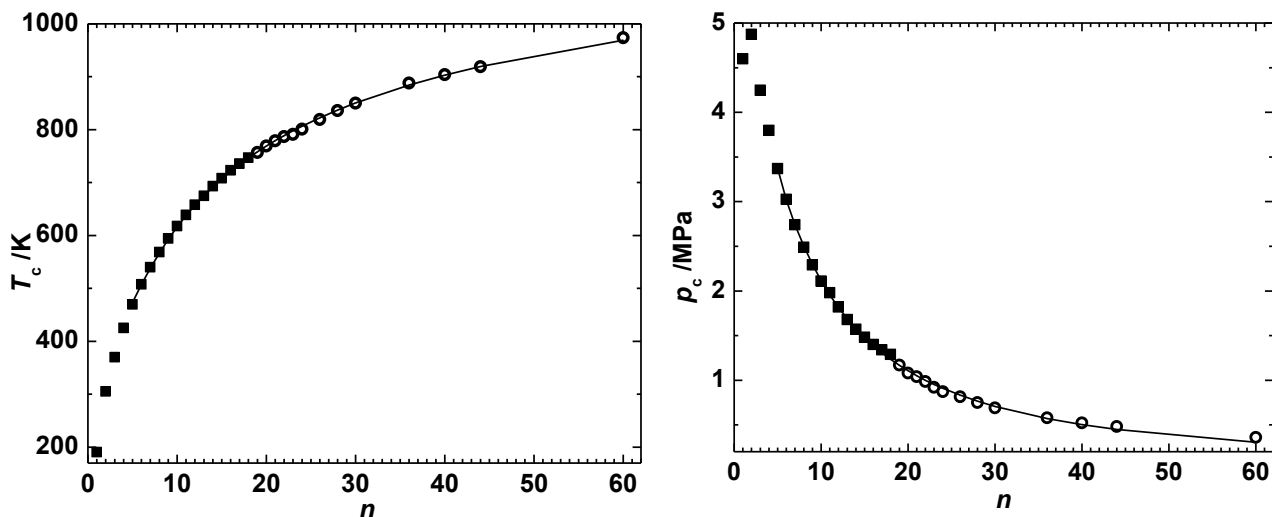


Рис.1. Критическая температура и критическое давление нормальных алканов C_nH_{2n+2} в зависимости от числа атомов углерода в молекуле n . ■ – данные Аброуза и Цонопулоса [4], ○ – настоящая работа, сплошные линии – расчет по ур.(1) и (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. E.D. Nikitin, P.A. Pavlov, P.V. Skripov. *J. Chem. Thermodyn.* **25** (1993) 869.
2. Е.Д. Никитин, П.А. Павлов. Методика ГСССД МЭ 163-2010. *Методика экспериментального определения критической температуры и критического давления индивидуальных веществ. Росс. научно-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия*. М., 2010. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 16.06.2010. №865а-2010кк.
3. E.D. Nikitin, P.A. Pavlov, A.P. Popov. *Fluid Phase Equilib.* **141** (1997) 155.
4. D. Ambrose, C. Tsonopoulos. *J. Chem. Eng. Data.* **40** (1995) 531.
5. Е.Д. Никитин, П.А. Павлов. *ТВТ.* **38** (2000) 716.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА

Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.

Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН),
Россия, Москва. E-mail: nikita.orekhov@gmail.com

Несмотря на активное изучение фазовой диаграммы углерода, существующие на данный момент знания о поведении кривой плавления графита достаточно противоречивы (см, например, [1]). В первую очередь это является следствием высокой тугоплавкости графита и связанной с этим необходимостью осуществления экспериментальных измерений при температурах, превышающих 4000 К, и давлениях, ориентировочно, до 20 ГПа.

Эксперименты по плавлению графита, как правило, связаны с быстрым и сверхбыстрым нагревом образцов. При этом временные масштабы нагрева образца, а, следовательно, и происходящих в нем процессов, приближаются по степени малости к границам, доступным непосредственным расчетам методом молекулярной динамики (МД), делая его удобным инструментом для теоретической интерпретации, дополнения экспериментальных данных и изучения сопутствующих явлений.

В данной работе с помощью метода классической молекулярной динамики (МД) исследована кинетика двух конкурирующих процессов в перегретом кристалле графита: гетерогенного плавления на границе кристалл-расплав и гомогенного плавления за счет спонтанного образования зародышей жидкой фазы. В работе был задействован метод двухфазного моделирования [2]. В этом методе используется техника моделирования совместного существования двух фаз, которая предполагает одновременное наличие в рассматриваемой системе как жидкой, так и твердой фазы. При температуре, близкой к ожидаемой температуре плавления, часть твердого вещества переводится в жидкую фазу, а последующее смещение равновесия между фазами позволяет делать выводы о величине температуры плавления относительно первоначальной температуры вещества. Если межфазная граница смещается в сторону разупорядоченной фазы, то исходная температура была выше температуры плавления, если же равновесие сместилось в сторону твердой фазы, и начался процесс кристаллизации, то $T < T_m$.

В моделировании использовалось около 10000 атомов углерода, поведение которых описывалось эмпирическим многоатомным потенциалом AIREBO[3]. Половину расчетной ячейки занимал кристалл графита, другую половину заполняли атомы разупорядоченной фазы (рис. 1). В наших расчетах именно ВОПГ (*Высокоориентированный пиролитический графит*) был выбран в качестве модели для описания твердой фазы.

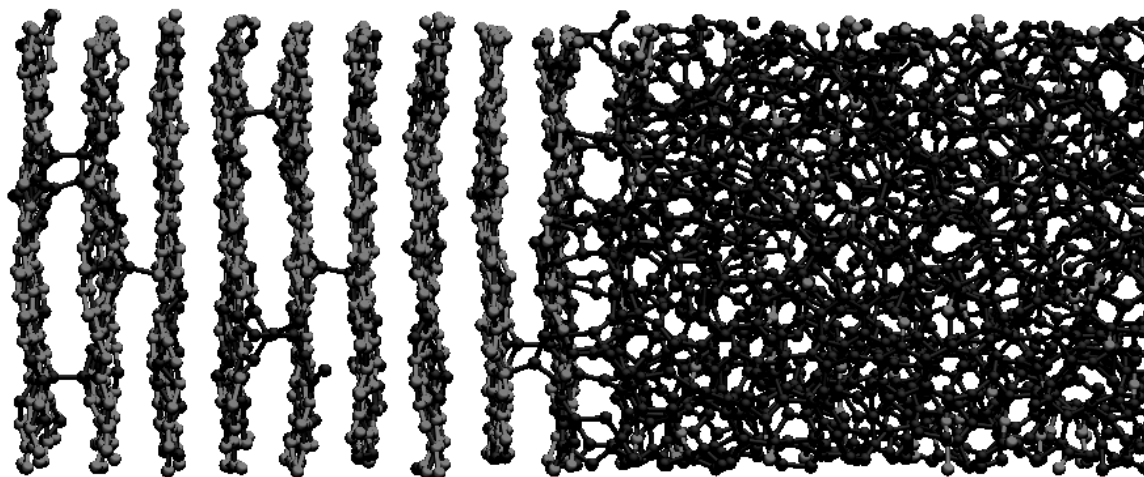


Рис. 1. Участок расчетной ячейки, содержащий границу раздела фаз. Атомы графита представлены серыми сферами, образующими слоистую структуру (левая половина ячейки). Жидкость и дефекты представлены черным

Расчеты показали неожиданно медленно разительно отличающуюся от металлов [4] кинетику распространения фронта плавления в графите: $v_{front}/v_{th} \sim 10^{-4}$ при $\Delta T/T \sim 0.1$. При этом зависимость имеет выраженный экспоненциальный вид (рис. 2). Согласно квазиравновесной модели фазового перехода зависимость $v_{front}(T)$ может быть описана как

$$v_{front}(T) = a \frac{kT_D}{h} \left(\exp\left(\frac{\Delta G_m}{kT_m}\right) - 1 \right) \exp(-W_f/kT), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $\frac{kT_D}{h}$ – частота Дебая, a – характерное межатомное расстояние, $\Delta G_m = \frac{L(T-T_m)}{T_m}$ – разница свободных энергий жидкой и твердой фазы, $L=120$ кДж/моль – энтальпия плавления, взятая из экспериментальных данных.

Для описания процесса гомогенного зародышеобразования были проведены расчеты времени жизни метастабильного перегретого графита, но уже для бездефектного кристалла (и в отсутствие контакта кристалла с жидкой фазой). Объем ячейки составлял $V = 30^3 \text{ \AA}^3$. Расчеты производились в диапазоне температур 4900-5400 К. После вывода системы к начальным давлению и температуре рассчитывалось время t_{nucl} , требуемое для образования зародыша жидкой фазы. Скорость зародышеобразования в рамках классической теории нуклеации имеет вид:

$$J(T) = \frac{1}{t_{nucl}(T)V} = J_0 \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right) \quad (2)$$

где $W_n = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_m)^2}$ – энергия образования критического зародыша. Здесь σ – поверхностная энергия раздела жидкой и твердой фаз. Рассчитанная зависимость $J(T)$ и аппроксимация полученных точек выражением (2) представлены на рис. 2.

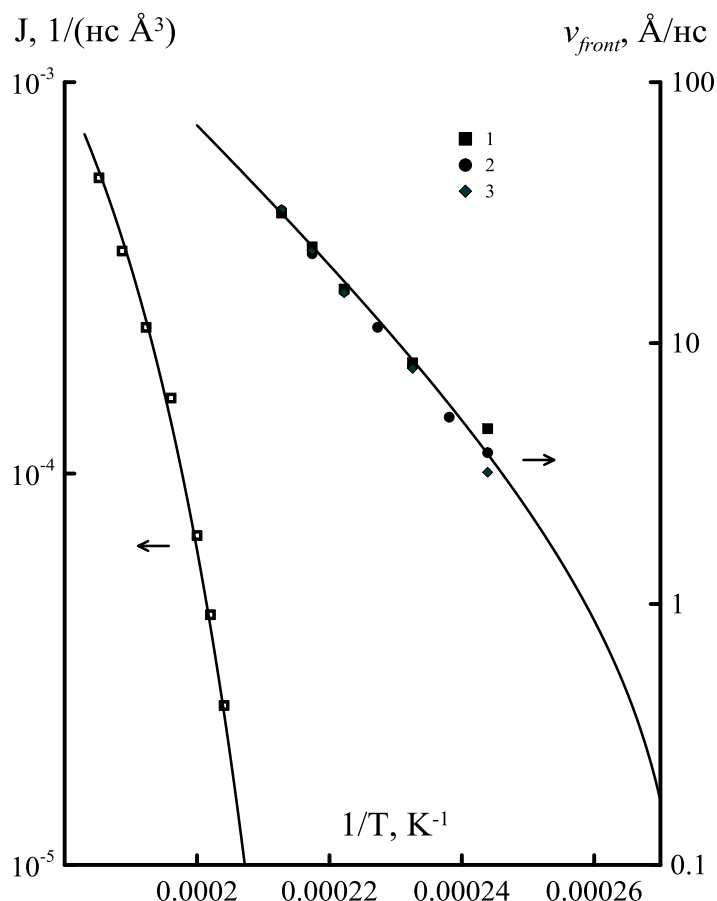


Рис.2. Зависимость скорости распространения фронта плавления (1 – $P=2$ ГПа, 2 – $P=6$ ГПа, 3 – $P=12$ ГПа) и частоты гомогенного зародышеобразования (для $P=2$ ГПа) от обратной температуры. Сплошные линии соответствуют выражениями (1) и (2)

Нагрев образца в реальном эксперименте можно характеризовать определенной скоростью, которую в дальнейшем анализе примем постоянной $\dot{T}(t) = const$. В случае ультракоротких импульсных экспериментов скорость нагрева может составлять более 10^9 К/с. Обнаруженная в расчетах чрезвычайно медленная кинетика плавления графита позволяет предположить, что при достаточно быстром нагреве, температуры, существенно превышающие T_m , могут быть достигнуты до момента образования объема жидкой фазы, необходимого для детектирования начала процесса плавления.

Численный анализ представленных на рис. 2 зависимостей показал, что механизм гомогенной нуклеации ограничивает возможность нагрева образца выше 4900-5000 даже при $\dot{T} \sim 10^{12}$ К/с. Эта верхняя оценка совпадает со значениями температуры плавления графена [5] и с наиболее высокими экспериментальными температурами плавления графита. В то же время, при $T < 4500$ скорость гомогенной нуклеации уже незначительна, что, с учетом медленного характера протекания гетерогенного плавления, делает возможным существенный перегрев кристалла графита на временах порядка миллисекунды.

Полученные результаты являются существенным аргументом в пользу того, что при $>10^5$ - 10^6 К/с фактически детектируемые в экспериментах по импульсному нагреву «температуры плавления графита» являются, в действительности, температурами, при которых наблюдается распад перегретого метастабильного графита, и, таким образом, не являются в точном смысле слова термодинамическими температурами плавления. При высоких скоростях нагрева детектируемые в эксперименте температуры T_m^d определяются температурой плавления отдельных графеновых слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Savvatimskiy. *Carbon*. **6** (2005) 1115.
2. J. Morris, C. Wang, K. Ho, and C. Chan. *Physical Review B*. **5** (1994) 3109.
3. S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison. *The Journal of Chemical Physics*. **14** (2000) 6472.
4. A.Y. Kuksin, G.E. Norman, V.V. Stegailov, and A.V. Yanilkin. *Computer Physics Communications*. **1–2** (2007) 34.
5. K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*. **20** (2011) 202202.

ШИРИНА ДИСПЕРСИОННОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ И ВЕРОЯТНОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ГАЗАХ

Панфилович К.Б.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.

E-mail: panfilovitch@kstu.ru

Вращательная релаксация в газах исследуется экспериментально, разрабатываются теоретические модели. Результаты, полученные разными методами, могут значительно отличаться.

Полуширина дисперсионной спектральной линии, обусловленная неупругими столкновениями молекул в смеси газов, получена равной:

$$b_{j-1,j} = \frac{2 \delta_1 P}{\pi^2 c \eta_1} \left(x + \sum_i \gamma_i x_i \right), \quad (1)$$

где x – мольная доля компонента, P – давление смеси газов, c – скорость света.

Коэффициент уширения:

$$\gamma_i = \frac{1}{4} \left[1 + \left(\frac{\eta}{\eta_i} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_i}{\mu} \right)^{0.25} \right]^2 \frac{\delta_i}{\delta} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu}{\mu_i} \right)}. \quad (2)$$

где δ_1 – сумма вероятностей переходов, разрешенных правилами отбора, для столкновений молекул исследуемого газа; δ_i – то же, но для столкновений молекул исследуемого и i -го уширяющего линию газа, η – коэффициент динамической вязкости, μ – молекулярная масса.

Параметры δ_1 и δ_i рассчитываются по формулам:

$$\delta_1 = C_{j,j-1} \left[1 + \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp\left(-\frac{h\nu_{j,j-1}}{kT}\right) \right] + (C_{j,j-1}^0 - C_{j,j-1}) \left[\varphi_{j-1} + \varphi_j \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp\left(-\frac{h\nu_{j,j-1}}{kT}\right) \right] + \left[C_{j+1,j} + \varphi_{j+1} (C_{j+1,j}^0) \right] \frac{g_{j+1}}{g_j} \exp\left(-\frac{h\nu_{j+1,j}}{kT}\right) + C_{j-1,j-2} + \varphi_{j-2} (C_{j-1,j-2}^0 - C_{j-1,j-2}), \quad (3)$$

$$\delta_i = C_{j,j-1}^+ \left[1 + \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp\left(-\frac{h\nu_{j,j-1}}{kT}\right) \right] + C_{j+1,j}^+ \frac{g_{j+1}}{g_j} \exp\left(-\frac{h\nu_{j+1,j}}{kT}\right) + C_{j-1,j-2}^+. \quad (4)$$

где $C_{j,j-1}$ – вероятности перехода на одно столкновение с уровня j на уровень $j-1$,

g – статистические веса уровней.

Дан анализ вероятностей обмена энергией вращательного движения для газов CO, HCl, NH₃ и CH₄ в смесях с уширяющими линиями газами.

Расчет полуширины 28 линий основной полосы поглощения CO в интервале температур 200-1500 К проведен (рис. 1) при вероятности $C_{j,j-1}^{co-azot} = 0,199$, определенной из условия лучшего соответствия экспериментальным данным [1]. Результаты при $T=300$ К согласуются в пределах $\pm 3\%$.

Таблица 1. Вероятности $C_{j,j-1}^+$ и коэффициенты уширения γ_i десятой линии основной полосы поглощения CO

Уширяющий газ	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ O
$C_{j,j-1}^+$	0,236	0,40	0,388	0,41	0,556
γ_i	0,80	0,91	1,10	1,14	1,82

Вероятности $C_{j,j-1}^+$ для HCl в смесях с уширяющими газами (рис.2) рассчитаны по экспериментальным полуширинам спектральных линий при температуре 293 К [5, 6-8].

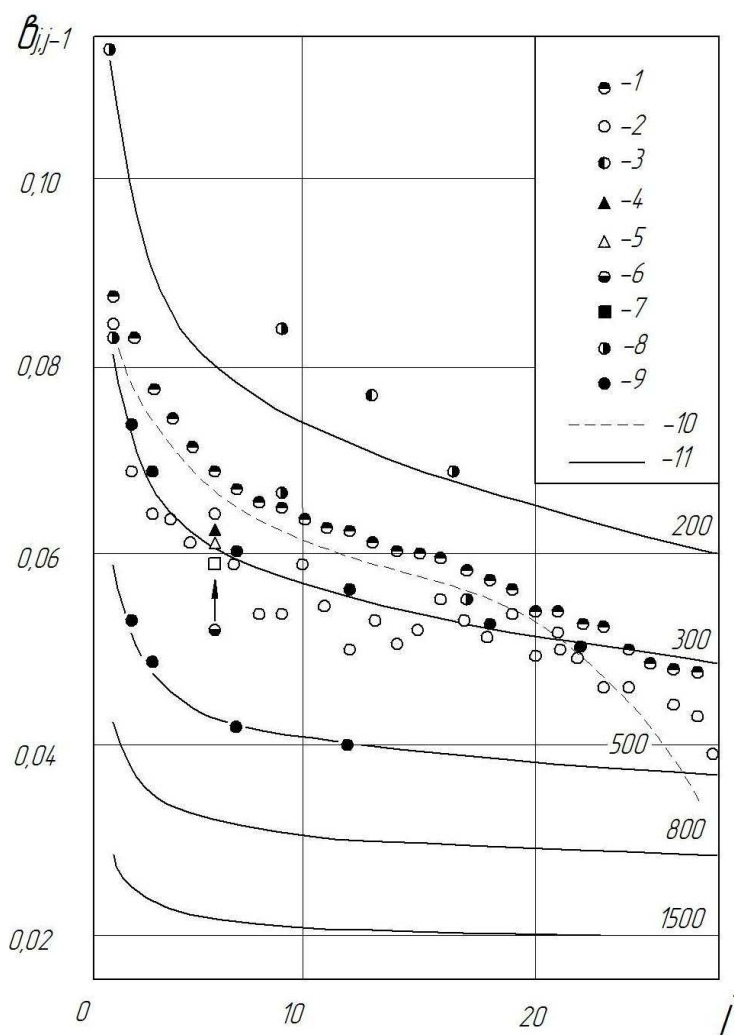


Рис. 1. Полуширина линий основной полосы поглощения CO, уширенных азотом: 1-2 – данные разных авторов по работе [2], 3-6 – [3, табл.1], 7 – [3], 8 – [4], 9 – [1], 10 – [2], 11 – наш расчет

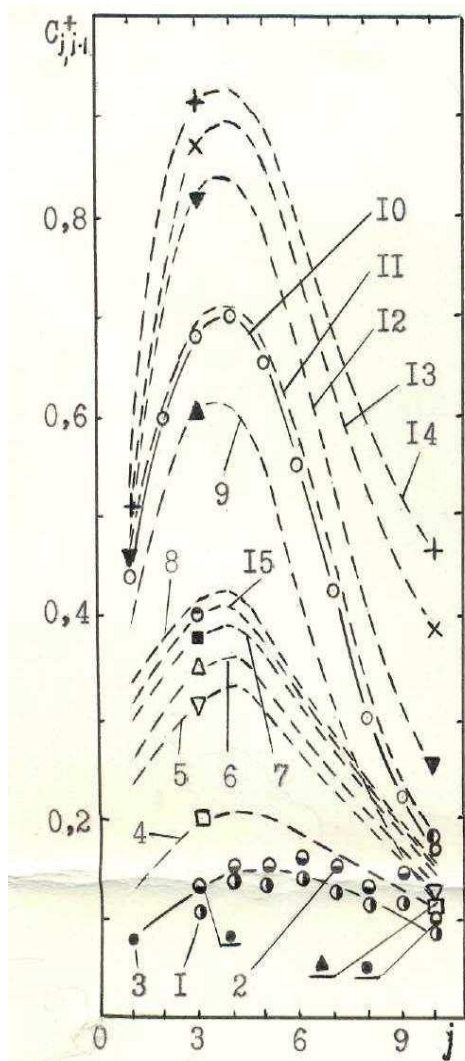


Рис.2. Вероятности $C_{j,j-1}^+$ для HCl. Столкновения с He(1-3) Ne(4), Ar(5), Kr(6), Xe(7), Rn(8), H₂(9), N₂(10), O₂(11), CO(12), N₂O(13), CO₂(14) и SF₆(15)

Относительные вероятности $C_{j,j-1}^{0T}$ (отношение $C_{j,j-1}^+$ к $C_{j,j-1}^{NH_3-N_2}$) обмена энергией перехода 3-3 микроволнового спектра аммиака в смесях с уширяющими линию газами (T=293K) рассчитаны по оптическим диаметрам столкновений [2,8-10]. Результаты расчета даны на рис.3 в зависимости от приведенной молекулярной массы $\mu_p^{-1} = \mu^{-1} + \mu_i^{-1}$.

Анализируется влияние на вероятность вращательно-поступательной релаксации в газах вращательного квантового числа, температуры, структуры (симметрии) и дипольного момента молекул.

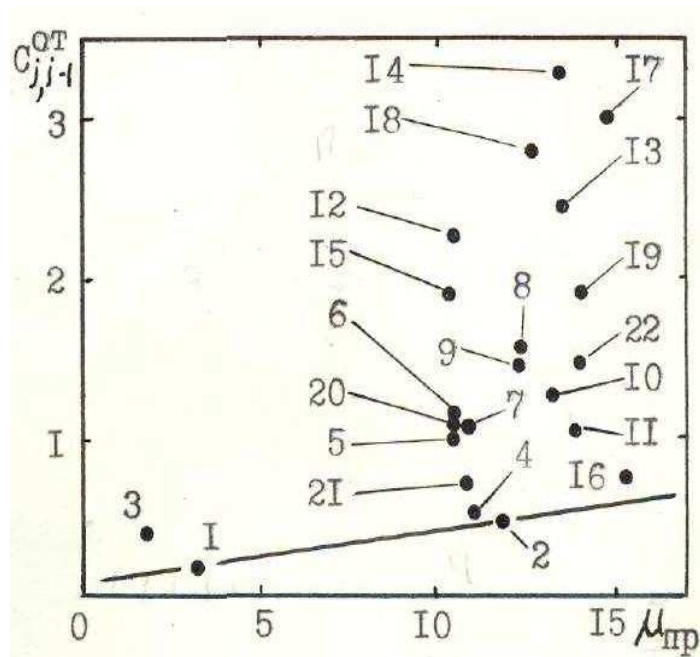


Рис.3. Вероятности $C_{j,j-1}^{от}$ аммиака. Столкновения с He(1), Ar(2), H₂(3), O₂(4), N₂(5), CO(6), NO(7), CO₂(8), N₂O(9), COS(10), CS₂(11), HCN(12), SO₂(13), CNCl(14), C₂H₂(15), CCl₄(16), CHCl₃(17), CH₃Cl(18), CH₂Cl₂(19), C₂H₄(20), C₂H₆(21), C₆H₆(22)

ЛИТЕРАТУРА

1. Head S. Lowry, C.J. Fischer. *JQSRT*. **27**, **6** (1982) 585.
2. R.M. Hill, W.V. Smith. *Phys. Rev.* **82**, **3** (1951) 451.
3. A.J. Sell. *JQSRT*. **23** (1980) 595.
4. P. Note, Varanasi. *JQSRT*. **25**, **2** (1981) 187.
5. C.L. Lin, J.H. Shaw, J.G. Calvert. *JQSRT*. **23** (1980) 387.
6. J. Spektrometrie Pourcin. *JQSRT*. **12** (1972) 1617.
7. D.H. Rank, W.B. Birtly, D.P. Eastman, T.A. Wiggins. *J Chem. Phys.* **32**, **1** (1960) 296.
8. Benesch William, Elder Tait. *Phys. Rev.* **91**, **2** (1953) 308.
9. W.V. Smith, P. Howard. *Phys. Rev.* **79** (1950) 132.
10. В.И. Малышев. *Труды физического института АН СССР «Оптические свойства металлов. Межмолекулярное взаимодействие»*. **55** (1971) 151.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ: ВЗАИМОСВЯЗЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Пешкина К.Г., Ткачев Н.К.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Россия, 620219, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22.

E-mail: kspeshkina@mail.ru

Представления о возникновении автокомплексных группировок в солевых расплавах основанные, главным образом, на анализе оптических спектров были предложена в работе [1]. Концентрация автокомплексов считалась максимально возможной, а все простые анионы галогенов практически связаны в комплексы [2]. В подобной модели выпадает из

рассмотрения кооперативные эффекты взаимодействия заряженных частиц, а основное внимание уделяется связям внутри комплекса. То есть, неявно предполагалось, что справедлив идеальный закон действующих масс. Такой подход, противоречит классической теории электролитов [3,4]. Поэтому, статистико-термодинамическая теория комплексообразования в солевых расплавах должна оперировать с активностями ионов при записи закона действующих масс и содержать способ их вычисления при заданном характере сил действующих между частицами расплава.

Для качественного теоретического анализа диссоциационных равновесий в солевых расплавах использование приближения Дебая-Хюккеля с модификацией ван-дер-ваальсовского типа для сил исключенного объема представляется нам принципиальным и важным положением работы. Это и есть тот минимально возможный теоретический инструментарий, который способен пролить свет на механизм самопроизвольного (в термодинамическом смысле) возникновения связанных состояний типа автокомплексов. Для анализа сдвига химического равновесия при учете электростатических взаимодействий приближение средне-полевого типа должно являться отправной точкой с теоретической точки зрения. Воспользуемся моделью заряженных твердых сфер с различающимися диаметрами [5,6].

Для целей качественного обсуждения влияния взаимодействий на положение химического равновесия задача может быть сведена к простейшему учету изменения объема в результате элементарного акта химической реакции посредством обобщения теории Ван-дер-Ваальса [7], в котором пренебрегается слагаемым, описывающим притяжение частиц на больших расстояниях. Формулу для этого вклада легко получить интегрированием соответствующей части общеизвестного уравнения состояния с последующим простейшим обобщением на случай смесей твердосферных частиц различающихся диаметров. Вклад электростатических взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца рассматривался в рамках приближения Дебая-Хюккеля (с учетом конечных размеров ионов).

Уравнения, описывающие условия равновесия системы с возможностью протекания реакции комплексообразования при постоянных давлении (P_0) и температуре, находились посредством минимизации свободной энергии Гиббса.

В рассматриваемом случае за положение этого минимума отвечают две независимые переменные: средняя атомная плотность и концентрация автокомплексов. Приравняв производные свободной энергии по этим переменным нулю, получим полные условия равновесия рассматриваемой системы с химической реакцией комплексообразования:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_c} \right)_{V,T} = 0 \\ \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial V} \right)_{n_c,T} = 0 \end{cases}$$

Первое уравнение системы представляет собой обобщенный закон действующих масс. Второе выражение описывает уравнение состояния, т.е., связь плотности с внешним давлением и температурой.

Отметим, что столь сложный метод расчета химического равновесия обусловлен весьма простой причиной. Всякое изменение объема при постоянных давлении и температуре неизбежно приведет к смещению химического равновесия и наоборот, изменение концентрации комплексов повлияет на объем. В результате приходится рассматривать среднюю атомную плотность как существенную и равноправную переменную для задачи о химическом равновесии.

В докладе будет представлен анализ химического равновесия по отношению к диссоциации заряженных комплексных анионов на примере модели заряженных твердых сфер, учитывающей размеры простых и комплексных ионов в солевых расплавах. Показано, что химическое равновесие по отношению к образованию или диссоциации комплексных

анионов в солевых расплавах определяется конкуренцией между энергиями диссоциации комплекса с электростатическими взаимодействиями всех ионов (простых и комплексных) в расплаве.

Рассчитаны возможные типы температурной зависимости концентрации комплексов на примерах галогенидных расплавов двух- и трех-валентных металлов.

На рис. 1 представлены рассчитанные температурные зависимости атомной плотности галогенидного расплава трехвалентного металла для различных значений энергии диссоциации комплекса типа $(MX_6)^{3-}$. Хорошо видно, что при больших значениях энергии образования комплекса температурная кривая плотности имеет максимум, положение которого смещается в область высоких температур с ростом указанной энергии. Высота максимума падает с ростом энергии диссоциации. Однако, при понижении энергии образования комплекса до определенного порога ($7.2e^2/\epsilon a$) отмеченный максимум исчезает, и кривая приобретает стандартный монотонный характер убывания плотности с температурой.

На рис. 2 представлены результаты расчетов концентрации автокомплексов для нескольких значений энергии диссоциации в сопоставлении с идеальным случаем. Из рисунка видно, что характерная область значений, где концентрация комплексов заметно отличается от нуля, смещена в область сравнительно низких температур (порядка $kT/E_d \sim 10^{-3}$). Это означает, что химическое равновесие по отношению к образованию автокомплексов сильно смещено влево, то есть в сторону диссоциации. Чем меньше энергия диссоциации, тем меньше температурная область существования автокомплексных группировок. Причем, если значения энергии диссоциации становятся слишком малыми, то есть меньше $\approx 7.2e^2/\epsilon a$, концентрация автокомплесов вообще пренебрежимо мала во всей разумной области температур.

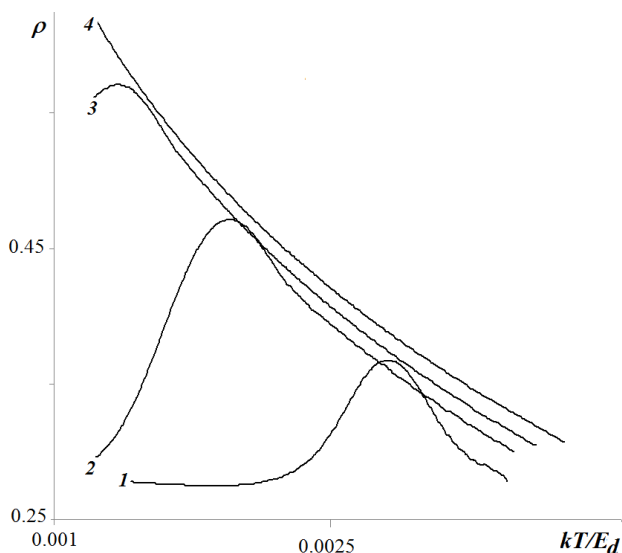


Рис. 1. Рассчитанные температурные зависимости плотности расплава типа MX_3 для различных значений энергии диссоциации: 1 – $E_d^0 = 9e^2/\epsilon a$; 2 – $E_d = 0.9 E_d^0$; 3 – $E_d = 0.85 E_d^0$; 4 – $E_d \leq 0.8 E_d^0$

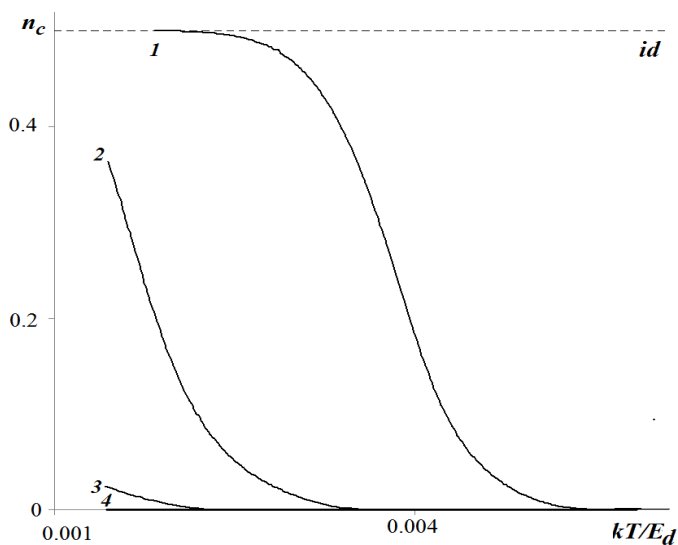


Рис. 2. Рассчитанные температурные зависимости концентрации комплексов типа $(MX_6)^{3-}$ (значения энергии диссоциации соответствуют рис.1). Штриховая линия соответствует расчету для идеального случая

Использованные нами численные методы не позволяли рассмотреть температурную область меньше $kT/E_d \sim 10^{-3}$, так как экспоненциальные факторы, входящие в уравнения

модели, превышали значения $\exp(300)$. Подчеркнем, что расчет по идеальному закону действующих масс дает существенное завышение концентрации комплексов, причем в рассмотренной области температур доля комплексов практически не отличается от максимально возможной ($1/2$).

По-нашему мнению, рассмотренный минимально возможный теоретический «инструментарий» позволяет пролить свет на механизм самопроизвольного (в термодинамическом смысле) возникновения связанных состояний типа автокомплексов. Кроме того, и результаты анализа представляются довольно общими, так как указывают на слабую устойчивость больших по размеру комплексных ионов в окружении относительно маленьких и простых катионов и анионов именно из-за противодействия экранированных электростатических взаимодействий в ионной системе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00346).

ЛИТЕРАТУРА

1. М.В. Смирнов, О.М. Шабанов, А.П. Хайменов. *Электрохимия*. **2**, **11** (1966) 1240.
2. В.И. Минченко, В.П. Степанов. *Ионные расплавы: упругие и калорические свойства*. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
3. П. Дебай. *Избранные труды. Статьи*. 1909–1965. Л.: Наука, 1987.
4. К.Г. Пешкина, Н. К. Ткачев, А.Я. Фишман. *Бутлеровские сообщения*. **36**, **11** (2013) 67.
5. К.Г. Пешкина, Н. К. Ткачев. *ЖФХ*. **9** (2014) 1456.
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.: Наука, 1976.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В МОДЕЛЯХ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ПРОСТОГО ФЛЮИДА

Проценко С.П., Байдаков В.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена 107а.

E-mail: sp@itp.uran.ru

В случае, когда один из компонентов раствора состоит из частиц меньшей массы, по сравнению с другим, или его атомы слабее взаимодействуют между собой, он будет выполнять роль летучей примеси. Растворение летучего компонента в жидкости сильно изменяет ее теплофизические свойства и может сопровождаться сильной адсорбцией на границе раздела жидкость–газ, что ведет к существенному изменению поверхностного натяжения. Это явление находит практическое применение в ряде технологических процессов.

Хорошей моделью простого вещества является система, в которой взаимодействия атомов описываются потенциалом Леннард-Джонса. В такой модели свойства атомов определяются тремя параметрами: массой атома m , параметром ϵ , отвечающим минимальной энергии взаимодействия пары частиц, и размерным параметром σ - эффективным диаметром атома. Эта модель пригодна для описания как одно-, так и многокомпонентных растворов в однофазном и двухфазном состояниях. Исследование такой модели возможно методом молекулярно-динамического моделирования.

Традиционный подход к моделированию растворов связан с использованием параметров взаимодействия компонентов с учетом их различия в ϵ , σ и m . Такие модели удовлетворительно описывают свойства растворов, однако роль отдельных характеристик

атомов компонентов смесей становится неопределенной. Данная работа посвящена молекулярно-динамическому изучению фазовых равновесий, поверхностного натяжения и адсорбции в растворах, компоненты которых отличаются только энергетическими параметрами при равных массах и размерах частиц.

Исследовано четыре системы: однокомпонентная - с параметрами потенциала взаимодействия ε_1 , σ_1 и массой частиц m_1 ; три двухкомпонентных системы с энергетическими параметрами второго компонента $\varepsilon_2 = \varepsilon_1/5$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_1/7$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_1/10$ и диаметрами, и массой частиц второго компонента $\sigma_2 = \sigma_1$, $m_2 = m_1$. Перекрестные взаимодействия частиц первого и второго сорта рассчитывались по правилу Бергло-Лоренца $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}$. При таком соотношении параметров второй компонент выступает как газонасыщающий компонент раствора.

Базовая МД ячейка имела форму прямоугольного параллелепипеда. Размер ячейки вдоль оси z (L_z) был в несколько раз больше, чем в направлениях x и y ($L_x = L_y$). Двухфазная система представляла собой пленку жидкости, расположенную в центре ячейки перпендикулярно оси z и с двух сторон окруженную паровой фазой. На границы ячейки накладывались периодические граничные условия. Исследуемые системы содержали от $N = 4096$ до 104400 частиц. Свойства модели рассчитывались в приведенных единицах. За единицу длины принят параметр потенциала σ_1 , энергии – ε_1 , массы – m_1 . Приведенная температура определялась как $T^* = k_B T / \varepsilon_1$, давление – $p^* = p \sigma_1^3 / \varepsilon_1$, числовая плотность – $\rho^* = \rho \sigma_1^3$, плотность энергии на частицу $\rho_u^* = \rho_u / \varepsilon_1$, поверхностное натяжение – $\gamma^* = \gamma \sigma_1^2 / \varepsilon_1$, адсорбция $\Gamma^* = \Gamma \sigma_1^2$. Радиус обрезания потенциала принимался равным $r_c^* = 6.78$. Расчеты проведены в интервале температур от 0.6 до 1.0 до границ равновесного двухфазного сосуществования растворов.

В равновесном состоянии в двухфазной системе устанавливаются постоянные профили плотности, энергии и компонент тензора давления, которые позволяют рассчитать плотности компонентов в однородных частях двухфазной системы, давление равновесия, поверхностное натяжение и относительную адсорбцию. На Рис. 1 показаны результаты расчета для системы с отношением $\varepsilon_2 / \varepsilon_1 = 0.2$, температурой $T^* = 0.9$ и концентрацией второго компонента в жидкой фазе $C_l = 0.109$. Высокая плотность газовой фазы обеспечивается частицами второго компонента со слабыми межчастичными взаимодействиями. В жидкой фазе преобладают частицы первого компонента с более сильными взаимодействиями. Такое распределение компонентов в ячейке обеспечивает наименьшую внутреннюю энергию двухфазной системы.

На фазовых диаграммах двух растворов, приведенных на Рис. 2 видно, что изменение соотношения энергетических параметров взаимодействия приводит не только к количественному, но и качественному изменению поведения концентрационных зависимостей ортобарических плотностей. В растворе $\varepsilon_2 / \varepsilon_1 = 0.1$ плотность жидкой фазы резко возрастает с ростом концентрации второго компонента во все диапазоне исследованных температур. В случае раствора с $\varepsilon_2 / \varepsilon_1 = 0.2$ скорость роста плотности существенно меньше, а при $T^* = 1$ плотность жидкости остается постоянной, т.е. при увеличении содержания второго компонента возможно вытеснение частиц первого в газовую фазу.

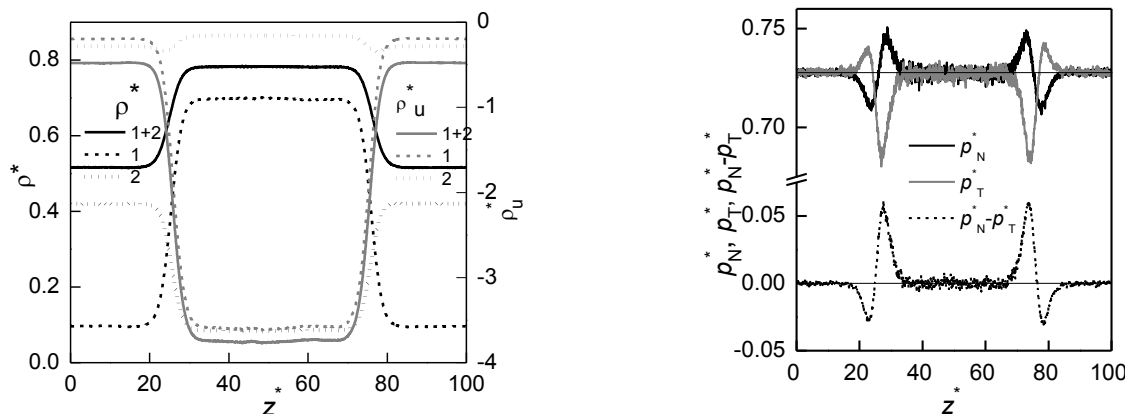


Рис. 1. Профили (а) - плотности и энергии, (б) - нормальной и тангенциальной компонент тензора давления в состоянии двухфазного равновесия: $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.2$, $T^* = 0.9$, $C_l = 0.109$, $N=104400$

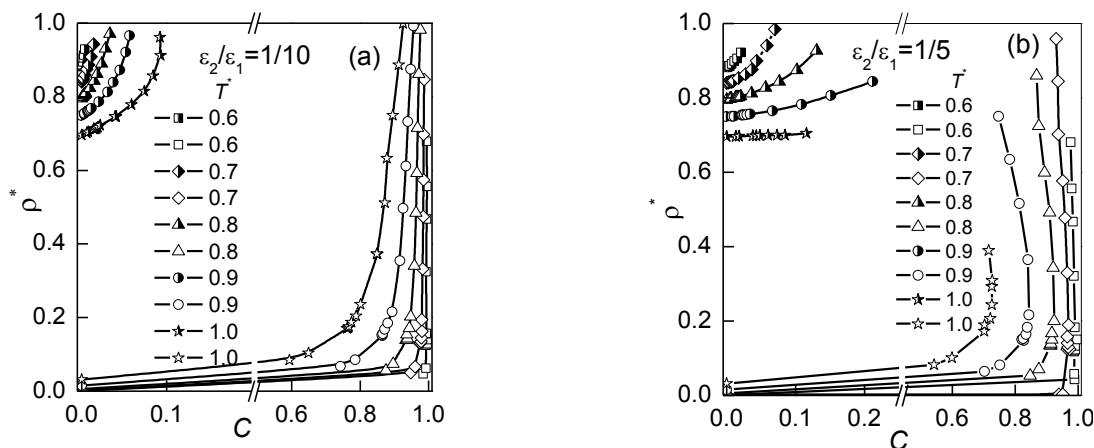


Рис. 2. Фазовые диаграммы растворов в координатах плотность-концентрация (а) - $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.1$, (б) - $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.2$

Существенно различное поведение концентрационных зависимостей поверхностного натяжения в двух моделях представлено на Рис. 3. В модели раствора с соотношением $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.2$ (Рис. 3б) во всем диапазоне исследованных температур зависимости $\gamma^*(C_l)$ есть монотонно убывающие функции. При соотношении $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.1$ и температурах $T^* > 0.6$ на аналогичных зависимостях обнаружены минимумы.

На Рис. 4 сопоставлено поведение концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и относительной адсорбции летучего компонента для растворов с тремя соотношениями энергетических параметров взаимодействия. Во всех случаях кривые относительной адсорбции имеют максимумы, величина которых возрастает с ростом соотношения $\varepsilon_2/\varepsilon_1$. Ранее, при исследовании модели Ar-Ne [1] наблюдалось лишь ослабление роста зависимости $\Gamma_{2(1)}^*(C_l)$.

Близким прототипом раствора с соотношением $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.2$ является раствор Ar-Ne. В последнем величина $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.293$. На Рис. 5 представлены зависимости поверхностного натяжения от концентрации, полученные по результатам моделирования данных систем. Из рисунка следует, что по мере роста концентрации количественное различие в величине γ^* усиливается. Это определяется тем, что модели Ar-Ne играет роль различие в массах и размерах части компонентов.

Изменение соотношения энергетических параметров взаимодействия в интервале от 0.1 до 0.2 при равных массах и размерах частиц приводит к значительному различию параметров двухфазного равновесия и поверхностных свойств. По мере понижения величины $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ возникают и качественные различия в концентрационных зависимостях ортобарических плотностей, давления насыщения и поверхностного натяжения модельных растворов.

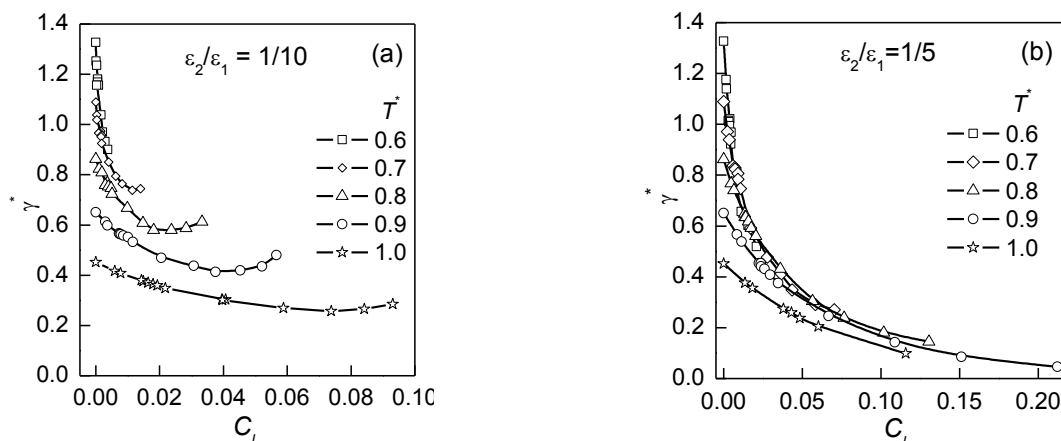


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов: (a) - $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.1$, (b) - $\varepsilon_{22}/\varepsilon_{11} = 0.2$, в зависимости от концентрации второго компонента в жидкой фазе

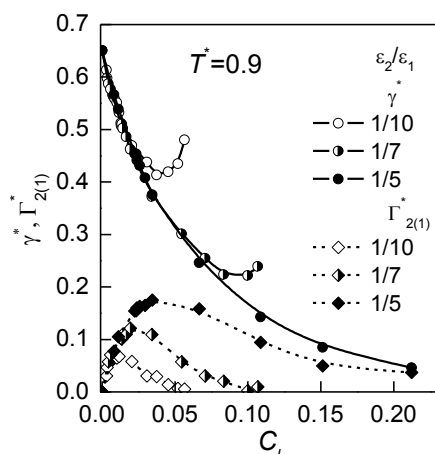


Рис. 4. Поверхностное натяжение и относительная адсорбция летучего компонента при различных соотношениях энергетических параметров взаимодействия при температуре $T^* = 0.9$

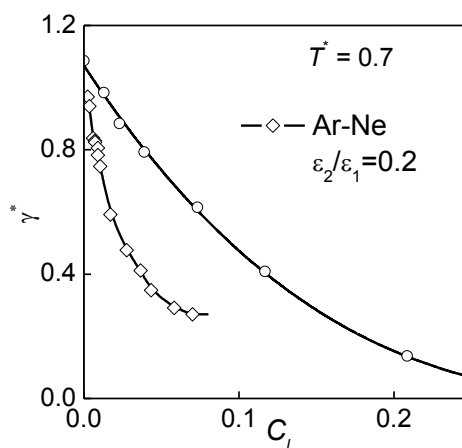


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации в модели Ar-Ne ($\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.293$, $\sigma_2/\sigma_1 = 0.808$, $m_2/m_1 = 0.498$) и растворе $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.2$

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН № 18 при поддержке Уральского отделения Российской академии наук (проект 12-П-2-1049), программы развития вычислительных, телекоммуникационных и информационных ресурсов Уральского отделения РАН (проект РЦП-14-П5).

ЛИТЕРАТУРА

1. V.G. Baidakov and S.P. Protsenko. *J. Phys. Chem. C.* **112** (2008) 17231.

МАСШТАБНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ФИЗИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ И ГИПОТЕЗА БЕНЕДЕКА

Рыков С.В., Кудрявцева И.В.

Университет ИТМО, Россия, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49.

E-mail: rykov-vladimir@rambler.ru

В докладе рассмотрена проблема разработки метода построения масштабного уравнения состояния в переменных плотность-температура ($\rho - T$), в основе которого лежит феноменологическая теория критических явлений и гипотеза Бенедика [1] об одинаковом характере поведения ряда термодинамических функций, имеющих особенность в критической точке, на критической $\rho = \rho_c$ и околокритических $\rho \neq \rho_c$ изохорах.

Согласно [2] масштабная гипотеза может быть сформулирована в следующем виде:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{(\gamma+\beta)/\gamma} = \varphi_1 \cdot m + \varphi_3 \cdot m^3 + \varphi_5 \cdot m^5 \dots, \quad m = \Delta\rho \cdot K_T^{\gamma/\beta}. \quad (1)$$

Поскольку для изотермической сжимаемости K_T , в соответствии с гипотезой Бенедика, справедливо соотношение [3]:

$$K_T(\rho, T) = A_1 |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} (x + x_1)^{-\gamma}, \quad (2)$$

то из (1), (2) получим искомое уравнение состояния в переменных $\rho - T$:

$$\Delta\mu = A_1 \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} (\varphi_1 \cdot (x + x_1)^\gamma + \varphi_3 \cdot (x + x_1)^{\gamma-2\beta} + \varphi_5 \cdot (x + x_1)^{\gamma-4\beta} + \dots). \quad (3)$$

Здесь $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная; $\tau = T / T_c - 1$; $\Delta\rho = \rho / \rho_c - 1$; β и γ – критические индексы кривой сосуществования и изотермической сжимаемости, соответственно, связанные с критическими индексами изохорной теплоемкости α и критической изотермы δ равенствами Гриффитса: $2 - \alpha = \beta\delta + \beta$ и $\gamma = \beta\delta - \beta$.

Проведенный нами анализ уравнения состояния (3) показал, что в рамках модели (3) удается с точностью до 8% процентов воспроизвести масштабные функции химического потенциала $h_l(x)$, изотермической сжимаемости $f_{zl}(x)$, производной $h_l'(x)$ линейной модели Скофилда-Литстера-Хо [4]. При этом, если воспользоваться зависимостью для изобарной теплоемкости C_p [3]:

$$C_p(\rho, T) = A_2 |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} (x + x_2)^{-\gamma}, \quad (4)$$

а масштабную гипотезу сформулировать по аналогии с (1) в виде:

$$\Delta\mu \cdot C_p^{(\gamma+\beta)/\gamma} = \varphi_1 \cdot m + \varphi_3 \cdot m^3 + \varphi_5 \cdot m^5 \dots, \quad m = \Delta\rho \cdot C_p^{\gamma/\beta} \quad (5)$$

то, учитывая (3), получим следующее масштабное уравнение:

$$\Delta\mu = \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} \sum_{i=1}^2 A_i (\varphi_1 \cdot (x + x_i)^\gamma + \varphi_3 \cdot (x + x_i)^{\gamma-2\beta} + \varphi_5 \cdot (x + x_i)^{\gamma-4\beta} + \dots). \quad (6)$$

Показано, что рассчитанное в рамках модели (6) масштабное уравнение

$$\Delta\mu = \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} (A_1 \varphi_1 (x + x_1)^\gamma + A_2 \varphi_1 (x + x_2)^\gamma + A_1 \varphi_3 \cdot (x + x_3)^{\gamma-2\beta})$$

воспроизводит масштабные функции $h_l(x)$, $f_{zl}(x)$ и $h_l'(x)$ с максимальным отклонением, не превосходящим 0,7%.

Однако, термическое уравнение $p = p(\rho, T)$, выражения для энтропии s , скорости звука w , изобарной теплоемкости C_p и C_v , рассчитанные на основе уравнений (3) и (6), содержат интегралы от дифференциальных биномов. Последнее обстоятельство существенно

затрудняет использование рассмотренного подхода для расчета равновесных свойств жидкостей критической области.

С целью преодолеть указанный недостаток рассмотренной выше модели (3), (6), воспользуемся следующим представлением масштабной гипотезы [5]:

$$\Delta S \cdot \left(\frac{C_v}{T} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2 + \varphi_4 \cdot m^4 + \dots, \quad m = \Delta \rho \cdot C_v^{\beta/\alpha}. \quad (7)$$

Здесь $\Delta S = \rho T_c / p_c (s(\rho, T) - s_0(\rho, T))$; $s_0(\rho, T)$ – регулярная функция температуры; p_c – критическое давление; β – критический индекс кривой сосуществования; φ_0 и φ_2 – постоянные коэффициенты.

В асимптотической окрестности критической точки, как это следует из гипотезы Бенедика, имеем:

$$C_v(\rho, T)/T = A |\Delta \rho|^{-\alpha/\beta} (x + x_1)^{-\alpha}. \quad (8)$$

Подставим (8) в (7) и после ряда преобразований придем к следующему выражению для свободной энергии Гельмгольца F :

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = |\Delta \rho|^{\delta+1} a_1(x) + \frac{\rho}{p_c} F_1(T) + \frac{\rho_c}{p_c} A_1(T), \quad (9)$$

где масштабная функция $a(x)$ имеет вид:

$$a_1(x) = A(x + x_1)^{\beta\delta+\beta} + B(x + x_1)^{\beta\delta-\beta} + C(x + x_1)^{\beta\delta-3\beta} + \dots + C_0, \quad (10)$$

где A, B, C и C_0 – постоянные.

Показано, что обобщением (7), согласно зависимостям (2) и (4), являются выражения [5]:

$$\frac{\rho T_c}{p_c} (s(\rho, T) - s_0(\rho, T)) = \sum_{n=1}^3 (X_n)^{\frac{\alpha-1}{\beta}} \left(\varphi_{0n} + \varphi_{2n} (\Delta \rho)^2 (X_n)^{\frac{2\beta}{\alpha}} \right), \quad (11)$$

$$X_n(\rho, T) = A_n |\Delta \rho|^{-\alpha/\beta} (x + x_n)^{-\alpha_n}, \quad (12)$$

где $x_1(\rho, T) = C_v$; $x_2(\rho, T) = K_T$; $x_3(\rho, T) = C_p$.

Из (11) и (12) следует масштабное уравнение в физических переменных:

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = |\Delta \rho|^{\delta+1} a_0(x) + \frac{\rho}{p_c} F_0(T) + \frac{\rho_c}{p_c} A_0(T), \quad (13)$$

где

$$a_0(x) = \sum_{i=1}^3 A_i (x + x_i)^{2-\alpha} + \sum_{i=1}^3 B_i (x + x_i)^{\gamma} + \dots + C_0. \quad (14)$$

Таким образом, получено физическое обоснование масштабного уравнения (13), (14) в переменных плотность-температура, которое удовлетворяет всем степенным законам, следующим из масштабной гипотезы, и, в отличие от (3) и (6), не приводит к появлению интегралов от дифференциальных биномов как в термическом уравнении состояния, так и в расчетных формулах для s , C_v , C_p и других термодинамических функций. Обратим внимание, что линия $x = -x_1(\rho \neq \rho_c)$ описывает не спинодаль, а линию псевдокритических точек, положение которых на термодинамической поверхности определяется равенствами [6]:

$$(\partial T / \partial s)_v = 0 \Leftrightarrow (\partial \rho / \partial p)_T = 0. \quad (15)$$

Полученный результат дает физическое обоснование методу псевдокритических точек [7], который получил широкое распространение при построении как масштабных, так и широкодиапазонных уравнений состояния. В частности, в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых [7], сконструирована масштабная функция свободной энергии:

$$a(x) = A_1(x + x_1)^{2-\alpha} + A_2(x + x_2)^{2-\alpha} + B_1(x + x_3)^\gamma + C. \quad (16)$$

Рассмотрено несколько расчетных схем для определения значений параметров масштабной функции (13). В основу положено сравнение с линейной моделью [4]:

$$\Delta\mu = r^{\beta\delta}\theta(1 - \theta^2), \quad (17)$$

где $\tau = r(1 - b^2\theta^2)$, $\Delta\rho = kr^\beta\theta$.

Коэффициенты A_1 , A_2 , B_1 во всех схемах определяли на основе равенств:

$$f(x)\Big|_{x \rightarrow \infty} = f_l(\theta)\Big|_{\theta=0} \text{ и } h(x)\Big|_{x \rightarrow \infty} = h_l(\theta)\Big|_{\theta=0}, \quad (18)$$

где $f(x)$, $h(x)$ и $f_l(x)$, $h_l(x)$ – масштабные функции изохорной теплоемкости и химического потенциала, полученные в данной работе и на основе линейной модели (14), соответственно.

Постоянную C находили из условия $h(x = -x_0) = 0$ и тем самым обеспечивали выполнение требования равенства химических потенциалов $\mu^+ = \mu^-$ на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения $x = -x_0$.

Для определения параметров x_1 , x_2 , x_3 использовали системы равенств типа:

$$h(x = 0) = h_l(\theta = 1/b), \quad s(x = -x_0) = s_l(\theta = 1), \quad s(x = 0) = s_l(\theta = 1/b). \quad (19)$$

Здесь $s(x) = -a'(x)$, $s_l(x)$ – масштабная функция энтропии, рассчитанная, на основе ЛМ (14). Отметим, что аналогичная схема использована и при нахождении параметров масштабных функций уравнений (3) и (6).

Показано, что по своим расчетным характеристикам масштабные функции, рассчитанные на основе (16) не только не уступают соответствующим функциям линейной модели (17), но и имеют, в отличие от ЛМ, качественно верный характер поведения в метастабильной области и вне рабочей зоны уравнений (13), (16). Как и уравнение ЛМ, рассмотренные в работе уравнения (3), (6) и (13), (16) имеют только два индивидуальных параметра: a и x_0 . Остальные параметры уравнений (3), (6) и (13), (16) являются универсальными с точностью до универсальности критических индексов.

Рассмотрена также возможность расширения рабочего диапазона масштабного уравнения (13), (14) путем введения в структуру уравнения вместо масштабной переменной x обобщенной масштабной переменной \tilde{x} [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. G.V. Benedek. *Optical mixing spectroscopy, with applications to problem in physics, chemistry, biology and engineering*. Paris: Presses Universitaires de France, 1969.
2. А.А. Мигдал. *ЖЭТФ*. 62, 4 (1972) 1559.
3. С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, В.А. Рыков. *Научно-технический вестник Поволжья*. 2 (2014) 44.
4. P. Schofield, I.D. Litster, I.T. Ho. *Phys. Rev. Lett.* **23**, **19** (1969) 1098.
5. С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева. *Научно-технический вестник Поволжья*. 3 (2014) 34.
6. В.А. Рыков. *Журнал физической химии*. **59**, **11** (1985) 2905.
7. В.А. Рыков. *Журнал физической химии*. **59**, **10** (1985) 2605.
8. В.А. Рыков. *Инженерно-физический журнал*. **50**, **4** (1986) 675.

ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АРГОНА, РАЗРАБОТАННОЕ НА ОСНОВЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Рыков В.А., Рыков С.В.

Университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49.

E-mail: toggl@yandex.ru

В докладе рассмотрен метод построения фундаментального уравнения состояния на основе феноменологической теории критических явлений [1] и гипотезы об одинаковом поведении изохорной и изобарной теплоемкостей, изотермической сжимаемости на критической и околокритических изохорах [2]. Уравнение состояния выбрано в виде:

$$F(\rho, T) = F_r(\rho, T) + \chi \cdot F_n(\rho, T). \quad (1)$$

Слагаемое $F_r(\rho, T)$ является регулярной функцией температуры T и плотности ρ и выбрано в виде выражения:

$$F_r(\rho, T) = F_0(T) + RT \ln \omega + RT \omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta \rho)^i, \quad (2)$$

где R – идеально-газовая постоянная; $\omega = \rho / \rho_c$; $\tau_1 = T_c / T - 1$; $\Delta \rho = \rho / \rho_c - 1$; ρ_c и T_c – критические параметры; C_{ij} – постоянные коэффициенты.

Функция χ выбирается из условия $\chi|_{\omega \rightarrow 0} \rightarrow 0$, и обеспечивает тем самым описание равновесных свойств вещества в области газа.

Слагаемое $F_n(\rho, T)$ должно обеспечить передачу степенных законов, характеризующих поведение равновесных свойств жидкости в критической области, следующих из теории критических явлений:

$$\Delta p|_{\tau=0} = \pm D_0 |\Delta \rho|^\delta + D_1 |\Delta \rho|^{\delta+1} \pm D_2 |\Delta \rho|^{\delta+\Delta_1/\beta} + D_3 |\Delta \rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}; \quad (3)$$

$$\Delta \mu|_{\tau=0} = \pm B_1 |\Delta \rho|^\delta \pm B_2 |\Delta \rho|^{\delta+\Delta_1/\beta} + B_3 |\Delta \rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}; \quad (4)$$

$$\tilde{C}_v|_{\tau=0} = C_1^{(1)} |\Delta \rho|^{-\alpha/\beta} + C_2^{(1)} |\Delta \rho|^{-(\alpha+\Delta)/\beta} \pm C_3^{(1)} |\Delta \rho|^{-(\alpha+\Delta_1)/\beta}; \quad (5)$$

$$\Delta p|_{\Delta \rho=0} = D_{-1} |\tau| + D_0 |\tau|^{2-\alpha} + D_1 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + D_2 |\tau|^{1+\Delta_2}; \quad (6)$$

$$\Delta \mu|_{\Delta \rho=0} = B_1 |\tau|^{\gamma+\Delta_2} \pm B_2 |\tau|^\gamma \pm B_3 |\tau|^{\gamma+\Delta}; \quad (7)$$

$$\tilde{C}_v|_{\Delta \rho=0} = C_1 \tau^{-\alpha} + C_2 \tau^{-\alpha+\Delta} + C_3 \tau^{-\alpha+\Delta_2} + C_4 \tau + const; \quad (8)$$

$$\Delta p|_{\tau=\tau_s} = D_{-1} |\tau_s| + D_0 |\tau_s|^{2-\alpha} + D_1 |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta} + D_2 |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1}; \quad (9)$$

$$\tilde{C}_v|_{\tau=\tau_s} = C_1^\pm |\tau_s|^{-\alpha} + C_2^\pm |\tau_s|^{-\alpha+\beta} + C_3^\pm |\tau_s|^{-\alpha+\Delta} + C_4^\pm |\tau_s|^{-\alpha+\Delta_1} + C_5^\pm \tau_s + const; \quad (10)$$

$$\tilde{K}_T|_{\tau=\tau_s} = \Gamma_0^\pm |\tau_s|^{-\gamma} + \Gamma_1^\pm |\tau_s|^{-\gamma+\Delta} + \Gamma_2^\pm |\tau_s|^{-\gamma+\Delta_1} + \Gamma_3^\pm |\tau_s|^{-\gamma+2\Delta}. \quad (11)$$

где $\Delta_1 = \beta\delta - 1$; $\Delta_2 = 2\Delta_1$; $\tau_s = T_s(\rho)/T_c - 1$; $T = T_s(\rho)$ – уравнение линии насыщения.

Целью работы является показать, что структура нерегулярной функции $F_n(\rho, T)$ может быть строго рассчитана в рамках феноменологической теории критических явлений [1,2].

Пусть кроссоверная функция χ зависит только от приведенной плотности. Подставим (1) в $S = -(\partial F / \partial T)_\rho$ и найдем нерегулярную составляющую энтропии ΔS :

$$\Delta S = \chi^{-1} \left((\partial F / \partial T)_\rho - (\partial F_r / \partial T)_\rho \right). \quad (12)$$

Основываясь на гипотезе об одинаковом характере поведения на критической и некритических изохорах термодинамических функций [3], имеющих особенность в критической точке, можно показать, что сингулярная составляющая изохорной теплоемкости имеет вид [2]:

$$C_v(\rho, T) / T = \Gamma_1 \cdot \tau_p^{-\alpha} (\tilde{x} + x_1)^{-\alpha}. \quad (13)$$

Здесь $\tilde{x} = \tau / \tau_p$ – обобщенная масштабная переменная; $\tau_p = -\tau_s / x_0$; параметр x_0 определяет положение линии насыщения на термодинамической поверхности в асимптотической окрестности критической точки.

На основе феноменологической теории критических явлений получено следующее представление масштабной гипотезы [2]:

$$\Delta S = \sum_{n=-1}^2 \varphi_{0n} \cdot (C_v / T)^{-\frac{1-\alpha+\Delta_n}{\alpha}} + \varphi_{1n} \cdot \tau_p^\beta \cdot (C_v / T)^{-\frac{\beta\delta-1+\Delta_n}{\alpha}} + \varphi_{2n} \cdot \tau_p^\beta \cdot (C_v / T)^{-\frac{\gamma-1+\Delta_n}{\alpha}}, \quad (14)$$

где $\Delta_{-1} = 0$; $\Delta_0 = \Delta$.

Подставляя (13) в (14) получим выражение:

$$\Delta S = \sum_{n=-1}^2 \tau_p^{1-\alpha+\Delta_n} \left(\varphi_{0n}^{(1)} \cdot \Gamma_1^{-\frac{1-\alpha+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_1)^{1-\alpha+\Delta_n} + \varphi_{1n}^{(1)} \cdot \Gamma_1^{-\frac{\beta\delta-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_1)^{\beta\delta-1+\Delta_n} + \varphi_{2n}^{(1)} \cdot \Gamma_1^{-\frac{\gamma-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_1)^{\gamma-1+\Delta_n} \right). \quad (15)$$

Учтем, что в окрестности критической точки поведение изобарной теплоемкости C_p и изотермической сжимаемости K_T , в соответствии с гипотезой Бенедика [3], описывается степенными законами, аналогичными (13):

$$C_p(\rho, T) = \Gamma_2 \cdot \tau_p^{-\gamma} (\tilde{x} + x_2)^{-\gamma}, \quad (16)$$

$$K_T(\rho, T) = \Gamma_3 \cdot \tau_p^{-\gamma} (\tilde{x} + x_3)^{-\gamma}. \quad (17)$$

Заметим, что уравнения $\tilde{x} = -x_2$ и $\tilde{x} = -x_3$ описывают линии, в каждой точке которых расходятся соответственно C_p и K_T .

Используя подход, аналогичный преобразованию изохорной теплоемкости, получим для выражений (16) и (17) следующие зависимости:

$$\Delta S = \sum_{n=0}^3 \tau_p^{1-\alpha+\Delta_n} \left(\varphi_{0n}^{(2)} \cdot \Gamma_2^{-\frac{1-\alpha+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_2)^{1-\alpha+\Delta_n} + \varphi_{1n}^{(2)} \cdot \Gamma_2^{-\frac{\beta\delta-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_2)^{\beta\delta-1+\Delta_n} + \varphi_{2n}^{(2)} \cdot \Gamma_2^{-\frac{\gamma-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_2)^{\gamma-1+\Delta_n} \right) \quad (18)$$

и

$$\Delta S = \sum_{n=0}^3 \tau_p^{1-\alpha+\Delta_n} \left(\varphi_{0n}^{(3)} \cdot \Gamma_3^{-\frac{1-\alpha+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_3)^{1-\alpha+\Delta_n} + \varphi_{1n}^{(3)} \cdot \Gamma_3^{-\frac{\beta\delta-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_3)^{\beta\delta-1+\Delta_n} + \varphi_{2n}^{(3)} \cdot \Gamma_3^{-\frac{\gamma-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_3)^{\gamma-1+\Delta_n} \right). \quad (19)$$

Так как выражения (15), (18) и (19) имеют одинаковую структуру объединим их в одно выражение:

$$\Delta S = \frac{1}{3} \sum_{n=0}^3 \tau_p^{1-\alpha+\Delta_n} \left(\sum_{i=1}^3 \varphi_{0n}^{(i)} \cdot \Gamma_i^{-\frac{1-\alpha+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_i)^{1-\alpha+\Delta_n} + \sum_{i=1}^3 \varphi_{1n}^{(i)} \cdot \Gamma_i^{-\frac{\beta\delta-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_i)^{\beta\delta-1+\Delta_n} + \sum_{i=1}^3 \varphi_{2n}^{(i)} \cdot \Gamma_i^{-\frac{\gamma-1+\Delta_n}{\alpha}} (\tilde{x} + x_i)^{\gamma-1+\Delta_n} \right). \quad (20)$$

Подставим (20) в (12), проинтегрируем получившееся дифференциальное уравнение и в результате получим фундаментальное уравнение состояния, позволяющее учесть, в соответствии с (3)–(11), асимметрию жидкости относительно критической изохоры:

$$F(\rho, T) = \chi \sum_{n=0}^3 \left| \tau_p \right|^{2-\alpha+\Delta_n} a_n(\tilde{x}) + F_r(T, \rho), \quad (21)$$

где масштабные функции свободной энергии имеют следующий вид:

$$a_n(\tilde{x}) = \sum_{i=1}^3 A_{in}^* (\tilde{x} + x_i)^{2-\alpha+\Delta_n} + B_{in}^* (\tilde{x} + x_i)^{\beta\delta+\Delta_n} + D_{in}^* (\tilde{x} + x_i)^{\gamma+\Delta_n} + C_n. \quad (22)$$

Здесь A_{in}^* , B_{in}^* и D_{in}^* – постоянные коэффициенты, так как они определяются через критические индексы и постоянные $\varphi_{0n}^{(i)}$ и Γ_i .

На примере описания равновесных свойств аргона рассмотрены два варианта уравнения состояния (23): $\chi = \chi(\rho)$ и $\chi = \chi(\rho, T)$.

Рабочая область разработанного уравнения состояния составила: по плотности $0 \leq \rho \leq 3,3\rho_c$, по температуре $T_{m.p.m.} \leq T \leq 6,9T_c$. При этом с высокой точность воспроизводится не только регулярная часть термодинамической поверхности и ее околочитическая область, но и область метастабильных состояний.

Отклонения значений плотности, рассчитанных по уравнению состояния (21) от экспериментальных данных, практически во всем рассматриваемом диапазоне лежат в пределах экспериментальной погрешности. Максимальные относительные отклонения по плотности в однофазной области составили: Lecocq A. – 0,6%, Streett W.B. – 0,25%, Blancett A.L. – 0,3%, Роговая И.А. и Коганер М.Г. – 0,9%, Michels A. – 0,4% (в регулярной области параметров состояния) и 1,5% (в критической области), Robertson S.L. – 0,3%.

На линии фазового равновесия во всем диапазоне от тройной точки до критической значения плотности, как насыщенного пара, так и насыщенной жидкости передаются с высокой точностью относительно данных Анисимова М.А., Michels A., Stewart R.B. Исключение составляют лишь данные Шавандрина А.М. Вместе с тем, данные Анисимова М.А. в пределах экспериментальной погрешности описываются и в окрестности критической точки. Максимальное отклонение значений изохорной теплоемкости, рассчитанных по единому уравнению состояния (21) данной работы, от экспериментальных данных Анисимова М.А., Воронеля А.В., Gladun С. составило 6%. И если при описании данных об изохорной теплоемкости Анисимова М.А. единое уравнение данной работы сопоставимо с асимметричным единым уравнением состояния [4], то экспериментальные данные Gladun С. оно описывает с погрешность в два раза меньшей, чем в работе [4]. Следует также отметить, что уравнение (21) с высокой точностью удовлетворяет требованию равенства химических потенциалов и верно передает поведение второго вириального коэффициента. Расчет скорости звука свидетельствует о том, что фундаментальное уравнение данной работы точнее описывает скорость звука при низких температурах, чем единое уравнение состояния работы [5]. Отклонения при описании табличных данных о скорости звука [5] в диапазоне температур от 150 К до 1050 К лежат в пределах 1%. Уравнение (21) передает данные о скорости звука не только в области стабильных состояний жидкости и газа, но и в метастабильной области. Экспериментальные данные о плотности в метастабильной области [6] уравнение (21) описывает с погрешностью в пределах 0,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Мигдал. *ЖЭТФ*. **62**, **4** (1972) 1559.
2. С.В. Рыков. *Научно-технический вестник Поволжья*. **1** (2014) 33.

3. G.V. Benedek. *Optical mixing spectroscopy, with applications to problem in physics, chemistry, biology and engineering*. Paris: Presses Universitaires de France, 1969.
 4. И.В. Кудрявцева. *Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a*: Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. СПбГУНиПТ, СПб., 2007.
 5. R.V. Stewart, R.T. Jacobsen. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **18**, **2** (1989) 639.
 6. В.П. Скрипов, Е.Н. Синицын, П.А. Павлов и др. *Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии*. М.: Атомиздат, 1980.
-

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ Al-Co(Ni)-РЗМ

Сидоров В.Е.^{1,3}, Упоров С.А.², Упорова Н.С.¹,
Михайлов В.А.¹, Шуняев К.Ю.², Борисенко А.В.³

¹Уральский государственный педагогический университет, Россия, 620017, Екатеринбург,
пр. Космонавтов, 26. E-mail: sidorov@uspu.ru

²Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

³Уральский институт ГПС МЧС РФ, Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22

В последнее время алюминиевые сплавы находят все более широкое применение в промышленности, благодаря сочетанию относительно низкой стоимости и высоких служебных характеристик. Наиболее перспективными модификаторами для этих сплавов считаются добавки 3d-переходных (ПМ) и редкоземельных металлов (РЗМ). При определенных концентрациях указанных элементов возможно получение алюминиевых сплавов в аморфном, нанокристаллическом и квазикристаллическом состояниях. В некристаллическом состоянии эти объекты проявляют более высокие механические характеристики, чем в кристаллической фазе, и приобретают уникальную коррозионную стойкость. Рассматриваемые объекты находят применение в качестве защитных покрытий, работающих в агрессивных средах и испытывающих высокие механические напряжения, а также рассматриваются как перспективные материалы для анодов в литиево-ионных перезаряжаемых батареях.

В тоже время, сведения об физических свойствах сплавов Al-ПМ-РЗМ и механизме межатомного взаимодействия (Al-РЗМ, Al-ПМ, ПМ-РЗМ) в области высоких температур практически отсутствуют. Для жидких сплавов Al-ПМ-РЗМ характерно, как следует из результатов рентгеновской дифрактометрии и вискозиметрии, микрогетерогенное строение, сохраняющееся даже при значительных перегревах над ликвидусом – в расплавах присутствуют микрообласти, обогащенные тугоплавкими интерметаллидами.

В наших предыдущих исследованиях была высказана идея о том, что расплавы Al-РЗМ являются существенно микронеоднородными системами даже при достаточно высоких перегревах над ликвидусом [1,2]. В них присутствуют микрообласти с направленными связями и со структурой по типу Al₂РЗМ. Распад данных областей начинается выше 1450⁰ С, но не заканчивается полностью и при 1800⁰ С. При быстрой закалке расплавов эти области могут сохраняться в твердом состоянии и оказывать заметное влияние как на формирование метастабильных фаз, так и на физические свойства сплавов Al-ПМ-РЗМ. Еще одна идея заключается в том, что в образовании направленных связей в указанных микрогруппировках могут быть вовлечены 4f- и 3d-электроны. Как следствие, магнитный момент, приходящийся на атомы РЗМ и ПМ, может значительно измениться.

В данной работе представлены результаты исследования температурных и временных зависимостей магнитной восприимчивости, как свойства наиболее чувствительного к электронной структуре, некоторых стеклообразующих сплавов систем Al-Ni-РЗМ и Al-Co-РЗМ в твердом и жидком состояниях.

Образцы сплавов Al-Co-Ce и Al-Co-Dy были получены из чистого алюминия (99,999 %) и аттестованных интерметаллических соединений $Al_{11}Ce_3$, Al_3Dy и $AlCo$ путем переплава в печи сопротивления при температуре $1700^{\circ}C$ в течение 20-25 мин. в тиглях из оксида бериллия, в инертной атмосфере высокочистого гелия. Были получены четыре серии образцов: $Al_{91-x}Co_9Ce_x$ ($x=1; 2 \dots 11$ ат.%), $Al_{93-x}Co_xCe_7$ ($x=0; 1 \dots 13$ ат.%), $Al_{95-x}Co_5Dy_x$ ($x=0; 1 \dots 11$ ат.%), $Al_{95-x}Co_xDy_5$ ($x=0; 1 \dots 12$ ат.%). Химический состав полученных образцов был определен атомно-эмиссионным методом на анализаторе Spectrum Flame ModulaS. Образцы $Al_{86}Ni_8Ce(La, Gd, Y, Tb)_6$ были приготовлены из чистых металлов.

Типичные температурные зависимости магнитной восприимчивости для квазибинарных сплавов Al-Ce при фиксированном содержании кобальта ($X_{Co}=9$ ат.%) представлены на рис. 1. Установлено, что в интервале температур $t = 20-600^{\circ}C$ значения магнитной восприимчивости уменьшаются, следуя закону Кюри – Вейсса, после чего практически не зависят от температуры вплоть до температуры ликвидус.

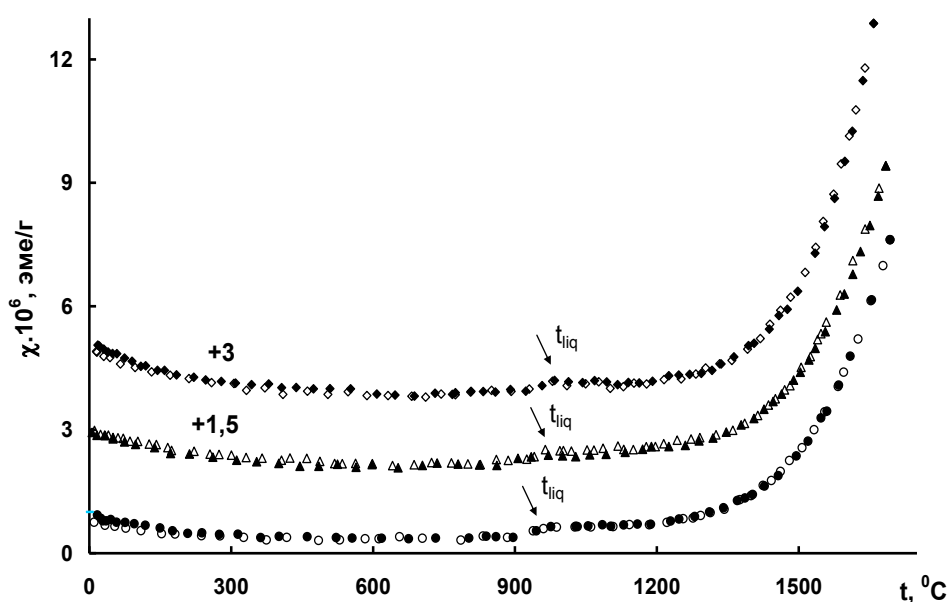


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости квазибинарных сплавов Al-Ce ($X_{Co}=9$ ат.%): 1 ат.% Ce (\bullet, \circ); 2 ат.% Ce ($\blacktriangle, \triangle$); 3 ат.% Ce (\blacklozenge, \lozenge). (+3; +1.5 – сдвиг кривых относительно вертикальной оси). ($\bullet, \blacktriangle, \blacklozenge$) – нагрев, ($\circ, \triangle, \lozenge$) – охлаждение

В точке ликвидус значения χ меняются крайне незначительно, т.е. можно полагать, что в изученных квазибинарных сплавах Al-Ce не происходит радикальных изменений в электронной структуре при плавлении. От точки ликвидуса и до $1400^{\circ}C$ магнитная восприимчивость остается практически постоянной. Выше $1400-1450^{\circ}C$ зафиксировано значительное увеличение χ с ростом температуры, однако в сплавах с малой концентрацией редкоземельного элемента данная аномалия несколько «размазана» по температуре. С увеличением концентрации церия излом на политерме $\chi(T)$ в области температур $1400-1450^{\circ}C$ становится более ярким. Гистерезиса свойства для всех изученных образцов обнаружено не было. Установлено, что атомы кобальта в данных сплавах находятся в немагнитном состоянии. В тоже время температурные зависимости плотности расплавов Al-Co-Ce(Dy) имеют гладкий вид, никаких аномалий свойства в районе $1400-1450^{\circ}C$ не обнаружено (рис. 2).

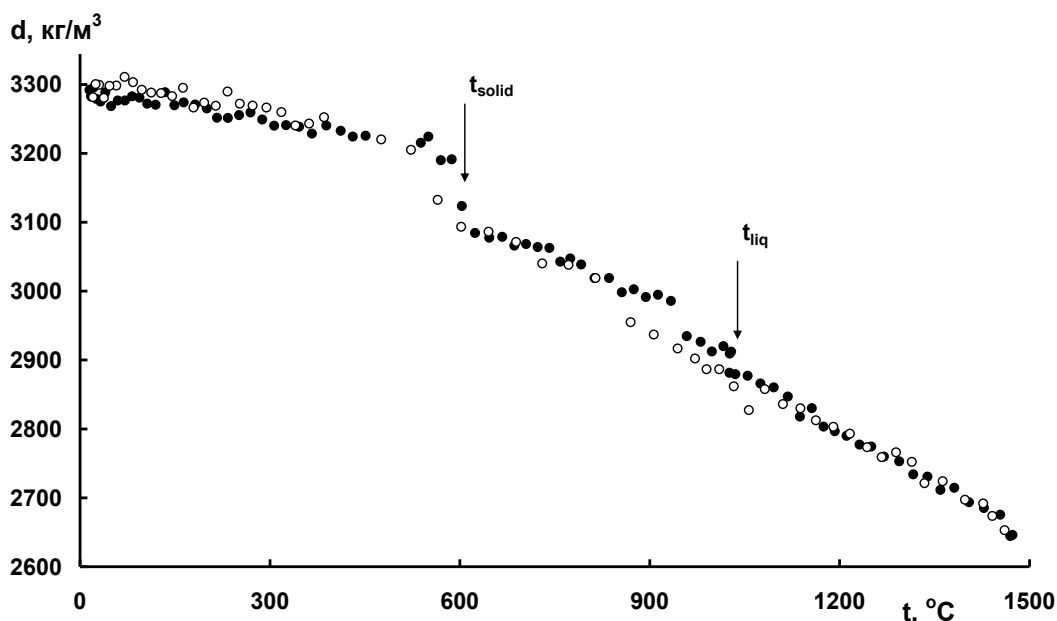


Рис. 2. Температурная зависимость плотности сплава $Al_{89}Co_9Ce_2$; ● – нагрев; ○ – охлаждение

Отсутствие аномалий на политерме плотности и ДСК-кривой в области $1400 - 1450^{\circ}C$ свидетельствует о том, что аномальное возрастание магнитной восприимчивости при этих температурах связано с изменениями только на уровне электронной подсистемы сплавов. Аналогичные результаты были получены и для сплавов Al-Co-Dy.

Для всех изученных сплавов Al-Ni-РЗМ также было обнаружено значительное увеличение восприимчивости выше температуры $\sim 1400^{\circ}C$. Выявленная аномалия не испытывает переохлаждения, и не фиксируется гистерезис свойства для всех исследованных составов [3].

Расчет электронных характеристик показал, что эффективный магнитный момент, приходящийся на атом церия, составляет $(1,0 - 1,1) \mu_B$, а на атом диспрозия – $5,6 \mu_B$. Малые значение эффективного магнитного момента, приходящегося на атом церия и диспрозия, свидетельствует о том, что в данных сплавах атомы редкоземельного элемента находятся не в состоянии R^{3+} , а образуют направленные связи с алюминием. Причем эта ситуация реализуется как в твердом, так и в жидком состоянии. В формировании направленных связей участвуют электроны 4f – полосы, т.е. происходит их частичная делокализация с ионов РЗМ. Именно этим можно объяснить меньшее значение эффективного магнитного момента, приходящегося на атом редкоземельного элемента в сплавах с алюминием, чем на ион R^{3+} . Выше точки плавления интерметаллического соединения Al_2R начинается распад указанных направленных связей; 4f – электроны, ранее участвующие в образовании этих связей с атомами алюминия, вновь локализируются на атомах редкоземельного элемента; как результат – возрастает магнитный момент на атоме РЗМ и увеличивается магнитная восприимчивость всего сплава, что и наблюдается в эксперименте.

Дополнительное подтверждение того факта, что именно 4f-электроны участвуют в образовании направленных связей между атомами алюминия и РЗМ, представлено в работе [4].

Таким образом, расплавы систем Al-ПМ-РЗМ остаются микронеоднородными объектами даже при достаточно больших перегревах над ликвидусом: в алюминиевой матрице существуют разветвленные сети и цепочки, содержащие атомы переходных и редкоземельных металлов. Основной структурной единицей здесь являются квазимолекулы Al_2R . Стеклообразующая способность данных сплавов определяется, в основном,

морфологией и размерностью таких сетей, поэтому термообработка расплавов Al-ПМ-РЗМ перед закалкой может оказать решающее влияние на качество и свойства получаемых из них аморфных лент.

Работа поддержана грантами РФФИ и Свердловской области (№13-03-96055-урал) и Минобразования РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.E. Sidorov, O.A. Gornov, V.A. Vykov et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **353** (2007) 3094.
 2. V. Sidorov, O. Gornov, V. Vykov et al. *Materials Science and Engineering A*. **449-451** (2007) 586.
 3. С.А. Упоров, Н.С. Упорова, В.Е. Сидоров и др. *Теплофизика высоких температур*. **50** (2012) 653.
 4. S. Uporov, Y. Zubavichus, A. Yaroslavtsev et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **402** (2014) 1.
-

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ГИДРАТОВ ВОДОРОДА И МЕТАНА

Смирнов Г.С., Стегайлов В.В.

*Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва,
ул. Ижорская, д.13, стр.2. E-mail: grsmirnov@gmail.com*

Газовые гидраты – кристаллические соединения включения, в которых молекулы газа заключены в полостях из молекул воды. Существует несколько клатратных и льдоподобных структур, отличающихся структурой решётки, механическими и термодинамическими свойствами. Тип структуры определяется молекулами-гостями, температурой и давлением.

В данной работе использовалось молекулярно-динамическое моделирование для изучения фазовой границы и метастабильных состояний структур гидратов метана и водорода. Известно, что при фазовых переходах первого рода могут образовываться метастабильные состояния, которые могут существовать вплоть до границы устойчивости. Время жизни таких состояний конечно и зависит от степени перегрева системы. Плавление и распад перегретой структуры КС-Гидрата метана вычислялся в прямом трехфазном молекулярно-динамическом моделировании для SPC/E, TIP4P/2005, TIP4P/Ic-моделей воды и потенциала объединенного атома для метана [1].

В работе также проведено молекулярное моделирование фаз в системе водород-вода при высоких давлениях, подтверждено формирование структуры, ранее наблюдавшейся в эксперименте, методами молекулярной динамики [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. G.S. Smirnov, V.V. Stegailov. *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 044523.
 2. G.S. Smirnov, V.V. Stegailov. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 3560.
-

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ НИКЕЛЯ И ГАДОЛИНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ

Козловский Ю.М., Станкус С.В.

*Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск,
просп. Акад. Лаврентьева, 1. E-mail: stankus@itp.nsc.ru*

Дилатометрическим методом на установке DIL-402C исследовано тепловое расширение никеля (99,99 мас. %) в интервале температур 140–1650 К и гадолиния (99,85 мас. %) в интервале температур 100–590 К в твердом состоянии, включая области магнитных фазовых превращений. Для низкотемпературных измерений использовались держатель и толкатель, изготовленные из плавленого кварца, а для высокотемпературных – из спеченной окиси алюминия. В качестве статической инертной атмосферы были использованы гелийчистотой 99,995 об. % (низкие температуры), дополнительно очищенный системой отчистки газов ЭПИШУР-А 11 СЛ. и аргон чистотой 99,998 об. % (высокие температуры). Удлинение измерялось индуктивным датчиком перемещения (LVDT) с разрешением лучше 1 нм, а температура – термopарами (тип E – низкие, тип S – высокие температуры). Измерения проводились при нагреве–охлаждении печи со скоростью 2 К/мин и 30-минутной изотермической выдержке при максимальных и минимальных температурах. Для гадолиния также была проведена дополнительная серия экспериментов со скоростью 0,5 К/мин. Температурная зависимость нулевого хода дилатометра определялась на стандартных образцах плавленого кварца (низкие температуры) и корунда (высокие температуры), сертифицированных фирмой NETZSCH, длиной 25 мм и диаметром 6 мм в условиях, идентичных условиям основных экспериментов.

Систематическая погрешность измерений определялась на образцах высокочистого алюминия (99,999 %) и платины (99,93 %) длиной 25 мм. Эти эксперименты показали, что отклонение измеренных значений термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α) от справочных данных [1–3] превышает $(1,5–2,0) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и в среднем составляет $8 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$.

Исследование теплового расширения твердого никеля было разбито на два этапа. На первом этапе проводились низкотемпературные измерения в интервале 140–593 К в атмосфере гелия. На втором этапе – высокотемпературные измерения в интервале 293–1650 К в атмосфере аргона. После получения первичных данных результаты всех измерений были объединены. В пределах случайных погрешностей все кривые совпали между собой. На рис. 1 представлены объединенные данные по ТКЛР никеля. Резкий максимум $\alpha(T)$ при $T_C = 628 \text{ K}$ связан с переходом ферромагнитного никеля в парамагнитное состояние. Температура Кюри, полученная при наших измерениях, хорошо согласуется со справочными данными $T_C = 629,6 \text{ K}$ [4].

Учитывая сложный характер изменения ТКЛР никеля с температурой, весь интервал разбивался на 5 областей, которые аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами вида:

$$\alpha(T) = \sum_{i=0}^k A_i t^i,$$

где $t = T - 273,15 \text{ K}$, T – температура в Кельвинах. По полученным аппроксимационным уравнениям рассчитаны температурные зависимости относительного удлинения и плотности.

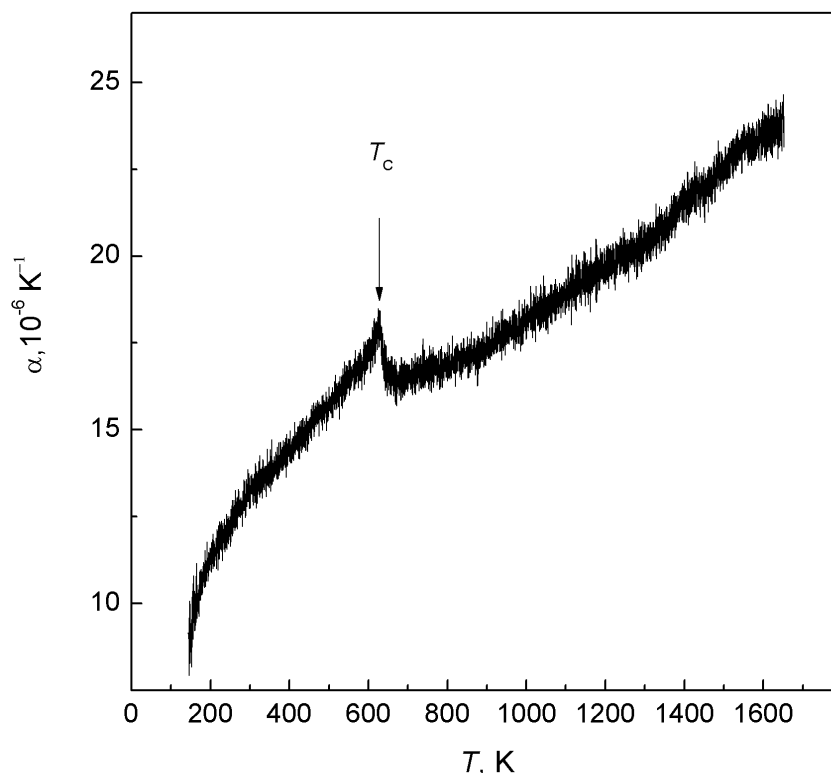


Рис. 1. Первичные данные по тепловому расширению никеля

Тепловое расширение твердого гадолиния было исследовано в четырех последовательных экспериментах: два со скоростью 2 К/мин и два со скоростью 0,5 К/мин, что позволило получить более 30000 экспериментальных точек. Это, в свою очередь, предоставило возможность более подробно изучить изменение ТКЛР в окрестности точки Кюри. На рис. 2 приведены типичные результаты измерений коэффициента теплового расширения гадолиния. На графике наблюдаются две аномалии. Первая вызвана спин-переориентационным магнитным переходом [5] в области 225 К. Вторая, с ярко выраженным минимумом в области 293 К, связана с превращением ферромагнитного гадолиния в парамагнетик. Общий характер изменения ТКЛР в области спин-переориентационного магнитного перехода сходен с таковым в точке Кюри, однако амплитуда пика минимума термического коэффициента линейного расширения более чем в 30 раз меньше, чем при T_c .

В области магнитного фазового перехода зависимость ТКЛР гадолиния, была проанализирована более подробно. Обработка в этой области проводилась с использованием скейлинговых зависимостей, следуя [6, 7]. Результаты показали, что зависимость логарифма магнитной составляющей ТКЛР от логарифма приведенной температуры в интервале $|\tau| = 10^{-4} - 0,1$ описывается двумя линейными зависимостями, которые пересекаются при $|\tau| = 4,1 \times 10^{-3}$. Все критические показатели ТКЛР являются положительными и в большинстве превышают классический критический индекс теплоемкости равный -0,12.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00137.

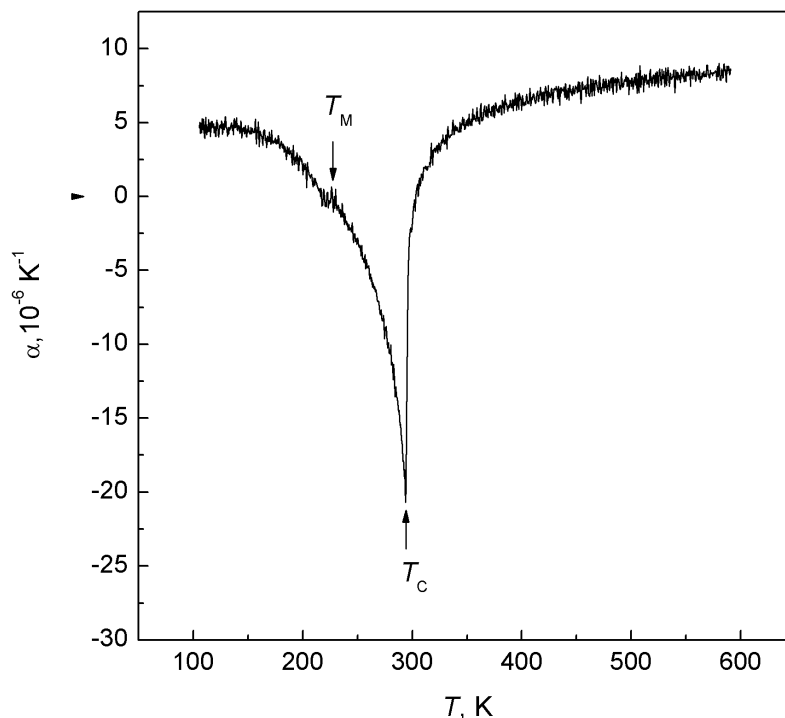


Рис. 2. Первичные данные по термическому коэффициенту линейного расширения гадолиния

ЛИТЕРАТУРА

1. С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М., 1974.
2. F.R. Kroeger, C.A. Swenson. *J. Appl. Phys.* **48** (1977)853.
3. R.K. Kirby. *Int. J. Thermophys.* **12** (1991) 679.
4. В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Справ. изд. Металлургия, М., 1989.
5. S.J. Savage, S.B. Palmer. *Phys. Lett.* **60 A** (1977) 358.
6. D.A. Dolejsi, C.A. Swenson. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **24** (1981) 6326.
7. P.C. Lanchester, K. Robinson, D.P. Baker, I.S. Williams, R. Street, E. Gopal. *J. Magn. Magn. Mat.* **15-18** (1980) 461.

ОСОБЕННОСТИ ДИМЕРИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ В ТВЕРДОСФЕРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Ткачев Н.К., Пешкина К.Г.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Россия, 20219,
Екатеринбург, ул. С.Ковадевской, 22. E-mail: N.Tkachev@ihte.uran.ru*

Проблема расчета химических равновесий в неидеальных системах является одной из наиболее сложных в физической химии, так как активности участников реакции зависят от сил, действующих между частицами на микроскопическом уровне. Задачу о димеризации в системе твердых сфер можно отнести к наиболее простой, если иметь ввиду парные взаимодействия между частицами. Однако, следствия модели до сих пор недостаточно изучены с точки зрения приложений статистико-термодинамической теории к химическим

реакциям. В [1] были рассмотрены особенности димеризационного равновесия в однокомпонентной системе твердых сфер при заданной энергии диссоциации и различных длинах связи в димере в рамках упрощенной сферической модели. В отличие от работ Каммингса и Стелла [2-3], где такая задача была впервые сформулирована, модель, описанная в [1] исходит из принципа минимума свободной энергии Гиббса и дает возможность указать простую причину отклонений от закона действующих масс в форме Гильдберга-Вааге, а именно, изменение объема в результате элементарного акта химической реакции. В [4] предложен метод учета гантелеобразной формы димера и показано, что такая модель, в целом, не меняет качественную картину, описанную в [1], а уточняет расчет их концентрации в области низких температур.

Поэтому, цель настоящего сообщения – представить результаты расчета характеристик димеризационного равновесия в чистой димеризующейся жидкости, а также в присутствии индифферентного растворителя, частицы которого также полагаются твердыми сферами со своим собственным значением диаметра, но не вступают в какие-либо химические реакции.

Для второго случая мы рассматриваем бинарную систему $A_c B_{1-c}$ состоящую из N_1 частиц A_1 , N_2 димеров A_2 и N_B частиц индифферентного растворителя B . Компоненты A и B представляются твердыми сферами различных диаметров ($d_A = d$, $d_B = \xi d$). Предполагается, что в такой системе возможно протекание самопроизвольной реакции димеризации $2 A_1 = A_2$. Очевидно, что числа частиц должны быть связаны условием материального баланса: $N = N_1 + 2 N_2 + N_B$.

Положение равновесия системы (или минимум свободной энергии Гиббса) должно быть найдено в данном случае и по концентрации димеров и по атомной плотности ввиду того, что всякое смещение химического равновесия приводит к изменениям мольного объема и наоборот [1]. Это приводит к системе двух уравнений, состоящей из закона действующих масс (ЗДМ) и уравнения состояния (УС). Удобно воспользоваться эквивалентным, но более коротким способом нахождения уравнения ЗДМ посредством условия химического равновесия:

$2 \mu_1 = \mu_2$, $\mu_i = \mu_i^{id} + \mu_i^{hs} = \mu_i^0 + \mu_i^{hs} + kT \ln(N_i)$ - химический потенциал i -го сорта.

$$\frac{N_2}{N_1^2} = K \cdot \gamma, \quad \text{где} \quad K = \exp\left(\frac{2\mu_1^0 - \mu_2^0}{kT}\right) = \frac{8\pi^{3/2} \hbar^3 z^{vib} z^{rot}}{V (m_A kT)^{3/2}} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) - \text{константа равновесия, где}$$

$z^{vib} = (1 - e^{-2\pi^h \nu / kT})^{-1}$ и $z^{rot} = IkT / \hbar^2$ – колебательная и вращательная статистические суммы димера, I – момент инерции, ν – частота колебаний в димере, m_A – масса атома сорта A , \hbar и k – постоянные Планка и Больцмана соответственно, T – абсолютная температура. Энергия связи атомов в димере или энергия диссоциации ($E_d = 2E_1 - E_2$) дальше будет рассматриваться как параметр теории для целей анализа общих закономерностей смещения химического равновесия в рассматриваемой модели. При этом $\gamma = \exp\left[\left(2\mu_1^{hs} - \mu_2^{hs}\right) / kT\right]$ – средний коэффициент активности, который и описывает эффект влияния твердосферных взаимодействий на положение диссоциационного равновесия. μ_i^{hs} – вклад твердосферного отталкивания в химический потенциал i -го сорта. Для нахождения этого вклада в данной работе было использовано приближение Мансури-Карнагана-Старлинга (MCS) для свободной энергии твердосферных смесей [6].

Учитывая очевидные соотношения между числами частиц, можно представить мольные доли компонентов в тройной смеси следующим образом: $x_2 = x$; $x_1 = c(1+x) - 2x$; $x_B = 1 - c$.

Получим ЗДМ в следующем виде:

$$x [c(1+x) - 2x]^{-2} = K \cdot \gamma$$

Второе уравнение системы (УС) в рассматриваемом случае выглядит следующим образом:

$$p \equiv \frac{P_0 d^3}{kT} = \frac{1}{1+x} \frac{\eta + (1-3y_1)\eta^2 + (1-3y_2)\eta^3 - y_3\eta^4}{\pi/6 a_3 (1-\eta)^3}$$

P_0 – внешнее давление, а коэффициенты y_i приводятся в [6].

В иллюстративном расчете были использованы следующие значения параметров теории: $E_d = 10^{-21}$ Дж, $2\pi\hbar v/k = 500$ К. Массы частиц соответствовали $m_A = 40 m_p$, $m_B = 20 m_p$, где m_p – масса протона. Диаметр атомов сорта А составлял $d = 2\text{Å}$. Расчеты были проведены для двух значений λ : 1,1 и 1,8, соответственно. Отметим, что при изучении влияния индифферентного растворителя (концентрационная задача) указанные молекулярные параметры практически не влияют на характеристики димеризационного равновесия, так как входят только в пред экспоненциальный фактор константы равновесия. Внешние условия соответствовали температуре $T = 500$ К и $p = 0.12$. Решение системы нелинейных уравнений было осуществлено методом Ньютона-Рафсона.

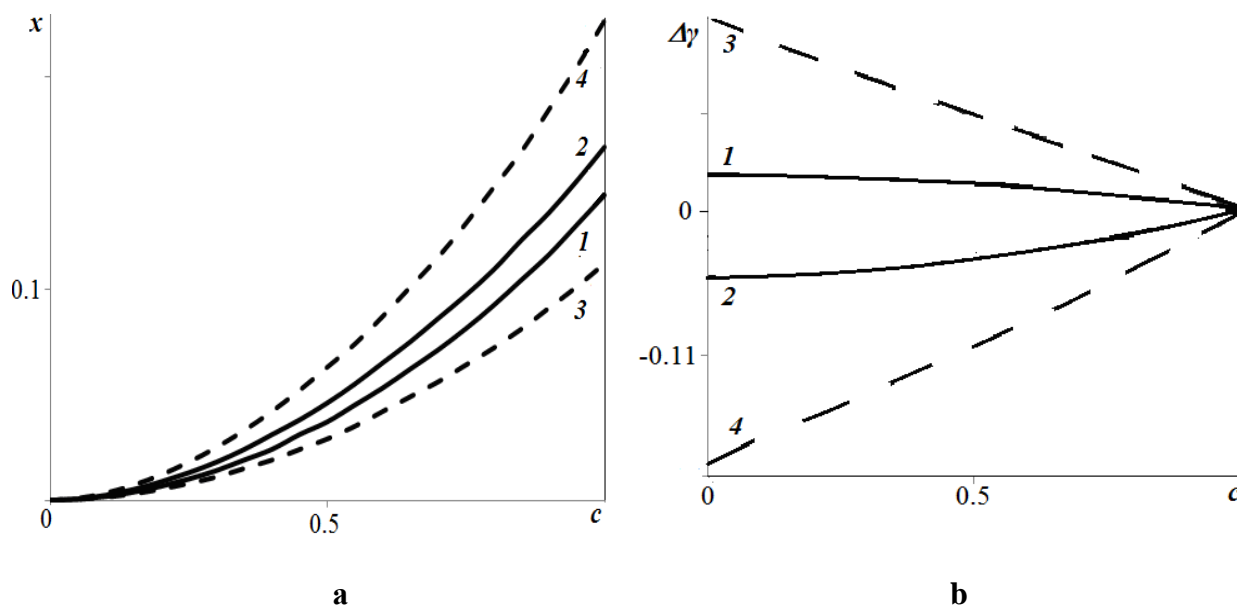


Рис. 2: а – Концентрационная зависимость содержания димеров в смеси $A_c B_{(1-c)}$. Кривые 1 и 3 соответствуют значению $\lambda = 1.1$, а кривые 2 и 4 при $\lambda = 1.8$. Размер частиц индифферентного растворителя составлял $\zeta = 0.8$; б – Концентрационная зависимость среднего коэффициента активности, отсчитанного от его значения в отсутствии растворителя. Кривые 1 и 2 описывают состояния системы при фиксированном $\zeta = 1.1$ и $\lambda = 1.1$ и $\lambda = 1.8$, соответственно. Кривые 3 и 4 рассчитаны при фиксированном $\lambda = 1.1$ для значений $\zeta = 0.8$ и $\zeta = 1.3$, соответственно

Таким образом, и положительные и отрицательные отклонения от идеальности в димеризующейся твердосферной системе в присутствии индифферентного растворителя могут быть достаточно просто описаны с минимальным набором параметров, характеризующим соотношение размеров частиц компонентов смеси.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (03-00346-а) и целевой программы УрО РАН (12-У-3-1011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.К. Ткачев, А.Р. Зинатулина. *ЖФХ*. **9** (2013) 1471.
2. P.T.Cummings, G.Stell. *Molec. Phys.* **51**, **2** (1984) 253.
3. P.T. Cummings, G. Stell. *Molec. Phys.* **55**, **1** (1985) 33.
4. Н.К. Ткачев. *Расплавы*. **2** (2014) 87.
5. P.T. Cummings, G. Stell. *Molec. Phys.* **60**, **6** (1987)1315.
6. G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling et al. *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1523.

СКЕЙЛИНГОВЫЕ МОДЕЛИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ DEE НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

Устюжанин Е.Е.¹, Рыков В.А.², Рыков С.В.², Попов П.В.¹

¹ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, Москва, 111250,
Красноказарменная, 14. E-mail: evgust@gmail.com

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49

Ряд экспериментальных данных о свойствах, $F = (\rho_l, \rho_g, P_s)$, для диэтилового эфира (DEE) на линии насыщения проанализированы авторами, в том числе (ρ_l, ρ_g, T) – данные [1]. Нами рассмотрены уравнения, которые относятся к $F = (\rho_l, \rho_g), f_s$ and f_d , здесь f_s – параметр порядка, f_d – средний диаметр; среди них выбраны модели Wegner (1980 г.), Anisimov et al. (1990 г.) и Abdulagatov et al. (2010 г.).

Нами изучена аналитическая форма для представления функций f_s и f_d . Она имеет комбинированный вид

$$F(\tau, D, B) = F(\tau, D, B_1)_{scale} + F(\tau, B_2)_{reg}, \quad (1)$$

где $\tau = (T_c - T)/T_c$ – относительная температура, $D = (\alpha, \beta, \dots)$ – критические характеристики, $B = (B_1, B_2)$ – регулируемые коэффициенты.

Модель $F(\tau, D, B)$ [2] записана в виде

$$\begin{aligned} f_s &= B_{s0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^{\beta+\Delta} + B_{s2} \tau^{\beta+2\Delta} + B_{s3} \tau^2 + B_{s4} \tau^3, \\ f_d &= B_{d0} \tau^{1-\alpha} + B_{d1} \tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d2} \tau^{1-\alpha+2\Delta} + B_{d3} \tau^2 + B_{d4} \tau^3, \end{aligned} \quad (2)$$

где Δ – неасимптотическая экспонента (aWegner - поправка).

Комбинированная скейлинговая модель (CM) для свойств $F=(\rho_l, \rho_g)$ определяется функциями (2) и выражениями

$$\rho_l = (f_d + f_s + 1) \rho_c, \quad \rho_g = (f_d - f_s + 1) \rho_c. \quad (3)$$

Регулируемые коэффициенты $B = (B_1, B_2)$ и характеристики $D = (\alpha, \beta, T_c, \dots)$ были определены путем нелинейной статистической обработки исходных (ρ_l, ρ_g, T) – данных для DEE и модели CM (3)[3].

Комбинированная скейлинговая модель для давления насыщения (CMP) была построена в форме, рассмотренной в [2], при этом регулируемые коэффициенты CMP были найдены путем нелинейной статистической обработки исходных (P_s, T) – данных для DEE.

В докладе обсуждаются прикладные результаты, связанные с термодинамическими свойствами DEE на линии насыщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, R.G. Batyrova et al. *Int. J. Thermophys.* **32** (2011) 189.

2. E.E. Ustjuzhanin, V.F. Utenkov, V.A. Rykov. *Combined models of thermophysical properties along the coexistence curve. In the book: Soft matter under exogenic impact. NATO Science series. Part II, Vol. 242. Editor Rzoska S. Eddition, Springer, The Netherlands, 2006.*
 3. E.E. Устюжанин, В.В. Шишаков, П.В. Попов и др. *Вестник МЭИ. 6 (2011) 167.*

РАЗРАБОТКА ЕДИНОГО МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ SF₆ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ, ВКЛЮЧАЯ КРИТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТЬ

Безверхий П.П.¹, Мешалкин А.Б.², Каплун А.Б.², Попов П.В.³,
 Устюжанин Е.Е.⁴, Шишаков В.В.⁴

¹ИИХ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3

²ИТ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 1

³ГНМЦ «ССД» ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», Россия, Москва

⁴НИУ «МЭИ», Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14

E- mail: evgust@gmail.com

Рассматривается комбинированное уравнение состояния (УС), с помощью которого составлены таблицы термодинамических свойств SF₆ (M=146.05 кг/кмоль), предлагаемые в качестве стандартных справочных данных. УС имеет вид явной зависимости $P = P(\rho, T)$, здесь P – давление, ρ и T – плотность и температура, и удовлетворяет условиям: 1) УС передает термодинамические свойства SF₆ в регулярной части термодинамической поверхности с точностью эксперимента; 2) УС включает характеристики, которые рекомендует масштабная теория критических явлений (МТ), в их числе критические показатели β , α , и γ , а также относительные расстояния от критической точки ($\tau = (T-T_c)/T_c$, и $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$), ρ_c и T_c – критические плотность и температура, 3) УС отвечает соотношениям термодинамики и МТ для свойств в критической области.

Рекомендуемое УС имеет комбинированный вид [1]:

$$P/P_c = (1 - Y) \cdot P_{reg}/P_c + Y \cdot P_{scal}/P_c, \quad (1)$$

где p_{reg} – новое регулярное УС для аппроксимации p, ρ, T -данных в жидких и газовых областях состояний вне критической области, p_{scal} – масштабное уравнение состояния для критической области, $Y = \omega \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \exp(-\mu(\Delta\rho)^2)$ – кроссоверная функция для объединения этих уравнений ($\omega = \rho/\rho_c$, $\Delta\rho = \omega - 1$, λ и μ – регулируемые константы).

Регулярное УС, содержащее 13 регулируемых коэффициентов, имеет вид:

$$\begin{aligned} P_{reg}/P_c = \frac{\omega t}{z_c} \left\{ 1 + A_1 (e^{1/t} - 1 - 1/t) \omega \varphi(\omega) - A_2 \omega / t - A_3 \omega (e^{-1/t} - 1) - \right. \\ \left. - A_4 \omega (e^{-1/t} - 1) (\omega_t - 2\omega) + A_5 \omega^2 (e^{A_{13}/t} - A_{13}/t) (\omega_t - \omega)^3 (3\omega - \omega_t) + \right. \\ \left. + A_6 \omega (1 + A_7 \omega) e^{A_7 \omega} + A_8 \omega^2 (2 + A_9 \omega) e^{A_9 \omega} + \right. \\ \left. + A_{10} (1 - \omega) \omega^{10} e^{-10\omega} / t^{11} + A_{11} \omega^3 e^{-\omega^3} + \frac{A_{12} \omega^5}{(1 - z_c \omega)^6} \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $t = T/T_c$, $z_c = P_c/\rho_c R T_c$, $\varphi(\omega) = (\omega_t - \omega)^2 (4\omega - \omega_t)$, $\omega_t = \rho_{tr(liq)}/\rho_c$ – отношение плотностей жидкости в тройной и критической точках. Системно – зависимые константы A_i , входящие в (2), определяются методом наименьших квадратов при аппроксимации исходных P - ρ - T – данных.

Масштабное УС, содержащее значения p_c, ρ_c, T_c и регулируемые константы $q, k, M-a_p, C_1$, с учетом разложения интегрального члена, см. [1], имеет вид:

$$p_{scal} / p_c = 1 - k(q_p - q)^\gamma \Delta\rho / |\Delta\rho|^{\delta-1} \left(1 + \frac{\delta}{1+\delta} \Delta\rho\right) + k(\tau + q_p |\Delta\rho|^{1/\beta})^\gamma (\Delta\rho + \Delta\rho^2) - \quad (3)$$

$$k \tau |\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta} \frac{q_p |\Delta\rho|^{1/\beta}}{\tau}\right) + (M - a_p)\tau + C_1 \tau^2 / 2,$$

где k – коэффициент асимптотической зависимости сжимаемости $p_c K_T = \tau^\gamma / k$ на критической изохоре.

Величина q из (3) является коэффициентом в зависимости $\Delta\rho = \pm (-\tau/q)^\beta + B(-\tau)^{1-\alpha}$ для бинодали, $q_p = 4.0015q$, γ, β, δ – критические индексы, α – индекс теплоемкости $C_v(T, \rho = \rho_c)$; $M-a_p$ – регулируемая константа. Значения $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, $\alpha = 0.11$ взяты в согласии с 3-мерной моделью Изинга.

Высокоточные (P, ρ, T) – данные [2,3], содержащие 555 точек в газе и жидкости в диапазонах ($225 < T < 340$) К, и ($5 < \rho < 1840$) кг/м³, включая области тройной и критической точек; P - ρ - T данные [4], содержащие 442 точки при P на изобарах (5; 10; 15; 20; 25; 30 МПа) в области $273 \leq T \leq 623$ К, применены для определения коэффициентов УС (1).

Значения коэффициентов УС (1) даны в Табл. 1. Другие параметры УС (1) имеют следующие значения: $T_c = 318.709$ К, $\rho_c = 742.255$ кг/м³, $P_c = 3.755$ МПа. $z_c = P_c / \rho_c R T_c = 0.27883571$, $R = 56.92645$ кДж/(кг К), $T_{tr} = 223.555$ К, $\rho_{tr(liq)} = 1845.16$ кг/м³, $\rho_{tr(vap)} = 19.5006$ кг/м³, $P_{tr} = 0.23143$ МПа, $\omega_{tr} = \rho_{tr} / \rho_c = 2.4858901$.

Среднеквадратическое отклонение (СКО) экспериментальных данных [2, 4] по давлению от рассчитанных значений по УС (1) в однофазной области $224\text{К} \leq T \leq 623\text{К}$, $0.1 \text{ МПа} \leq P \leq 30 \text{ МПа}$ и $8 \text{ кг/м}^3 \leq \rho \leq 1842 \text{ кг/м}^3$, составило $\sigma_P = 1.05\%$ (средне-взвешенное отклонение $AAD_P = 0.51\%$). Аналогичная оценка СКО для плотности составила $\sigma_\rho = 0.52\%$ ($AAD_\rho = 0.27\%$).

Таблица 1. Коэффициенты УС (1)

A ₁	0.0313842
A ₂	2.4406090
A ₃	0.8728726
A ₄	0.3470516
A ₅	$1.8047499 \cdot 10^{-5}$
A ₆	0.5064024
A ₇	0.3326962
A ₈	$2.0980420 \cdot 10^{-3}$
A ₉	1.4145170
A ₁₀	-896.040
A ₁₁	-0.0182603
A ₁₂	$-3.1470583 \cdot 10^{-7}$
A ₁₃	6.5786910
$M-a_p$	7.22567116
q	0.15657
k	8.66463858
λ	570.584
μ	10.427557
C_1	-17.60

Регулярное УС (2) хорошо описывает данные [2] о плотности во всей области эксперимента, при этом заметные систематические отклонения выявлены в скейлинговой области: $\Delta\tau_{scal} \{ \tau = -0.1 \dots 0.1 \}$, $\Delta\rho_{scal} \{ \Delta\rho = -0.4 \dots 0.4 \}$.

УС (1) относится к малоконстантным уравнениям, так как содержит 13 регулируемых коэффициентов (A_i) в p_{reg} (2), из которых три (A_3, A_5, A_{11}) рассчитываются с использованием трех условий в критической точке и остальных 10-ти A_i , и один (A_{12}) находится при наложении условия $\rho_{tr}^{exp} = \rho_{tr}^{cal}$. Таким образом, в регулярной части УС остается только 9 подгоночных коэффициентов. Кроме того, в p_{scal} (3) имеется 4 регулируемых коэффициента ($M-a_p, q, k, C_1$) и 2 (λ, μ) - в функции Y .

С помощью УС (1) были получены выражения для энтальпии H , энтропии S , изобарной теплоемкости C_p , изохорной теплоемкости C_v и скорости звука W , например, расчет C_v выполняется по формуле:

$$C_v = C_{v,reg} - z_c R t \int_0^\omega \left[\frac{\partial^2 (P_{scal} - P_{reg}) / P_c}{\partial t^2} \right]_\omega \frac{d\omega}{\omega^2} - 2 z_c R t \int_0^\omega \left[\frac{\partial (P_{scal} - P_{reg}) / P_c}{\partial t} \right]_\omega \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_\omega \frac{d\omega}{\omega^2} + z_c R t \int_0^\omega \left[\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} \right]_\omega \frac{d\omega}{\omega^2}, \quad (4)$$

где $\partial Y / \partial t = -2 \sqrt{\lambda / \pi} \exp(-\lambda \tau^2) \omega \exp(-\mu \Delta \rho^2)$, $\partial^2 Y / \partial t^2 = 4 \lambda \sqrt{\lambda / \pi} \tau \omega \exp(-\lambda \tau^2 - \mu \Delta \rho^2)$,
 $C_{v,reg} = C_{v,u0} - R t \{ A_1 e^{1/t^3} \cdot \omega (\omega - \omega_t)^3 - A_3 e^{-1/t^3} \cdot \omega - A_4 \cdot (\omega \omega_t - \omega^2) e^{-1/t^3} + (A_{13})^2 A_5 e^{(A_{13}/t)^3} \cdot [-\omega^2 (\omega_t - \omega)^4 / 2] + 110 A_{10} \omega^{10} e^{(-10\omega)/(10 t^2)} \}$.

Для расчета производных давления по температуре t от сингулярной части УС применены следующие выражения

$$\left(\frac{\partial P_{scal}}{\partial t} \right)_\omega / P_c = k \gamma (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-1} (\Delta \rho + \Delta \rho^2) - k \gamma \int \Delta \rho (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-1} d\Delta \rho + (M - a) + C_1 \tau$$

$$\left(\frac{\partial^2 (P_{scal} / P_c)}{\partial t^2} \right)_\omega = k \gamma (\gamma - 1) (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-2} (\Delta \rho + \Delta \rho^2) - k \gamma (\gamma - 1) \int \Delta \rho (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-2} d\Delta \rho + C_1, \quad (5)$$

в которых интегралы заменялись сходящимися рядами, имеющими различный вид для $\tau < 0$ и для $\tau > 0$.

Для оптимизации расчетов термодинамических свойств SF_6 , опирающихся на УС (1), были построены дополнительные уравнения для свойств на бинодали в скейлинговой форме [5]:

$$\rho_l = (f_d + f_s + 1) \rho_c, \quad \rho_g = (f_d - f_s + 1) \rho_c, \quad f_s = B_{s0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^{\beta+\Delta} + B_{s2} \tau^{\beta+2\Delta} + B_{s3} \tau^2 + B_{s4} \tau^3,$$

$$f_d = B_{d0} \tau^{1-\alpha} + B_{d1} \tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d2} \tau^{1-\alpha+2\Delta} + B_{d3} \tau^2 + B_{d4} \tau^3,$$

$$\ln(P_s/P_c) = B_{p0} \tau^{2-\alpha} + B_{p1} \tau^{2-\alpha+\Delta} + B_{p2} \tau^{2-\alpha+2\Delta} + B_{p3} \tau + B_{p4} \tau^5 + B_{p5} \tau^7 + B_{p6} \tau^9, \quad (6)$$

где f_s – параметр порядка, f_d – средний диаметр, (B_{si} , B_{di} , B_{pi}) – регулируемые коэффициенты, определяемые путем аппроксимации данных на бинодали [3].

Таблицы, составленные на основе УС (1) при заданных P и T , включают свойства (ρ , H , S , C_p , C_v , W) в интервалах $230 \leq T \leq 650$ К и $0.01 \leq P \leq 50$ МПа, включая пограничную кривую. Для сравнительного анализа и оценки погрешности полученных свойств использованы расчетные и опытные данные [6-9]. Отклонения даны на рис. 1-4.

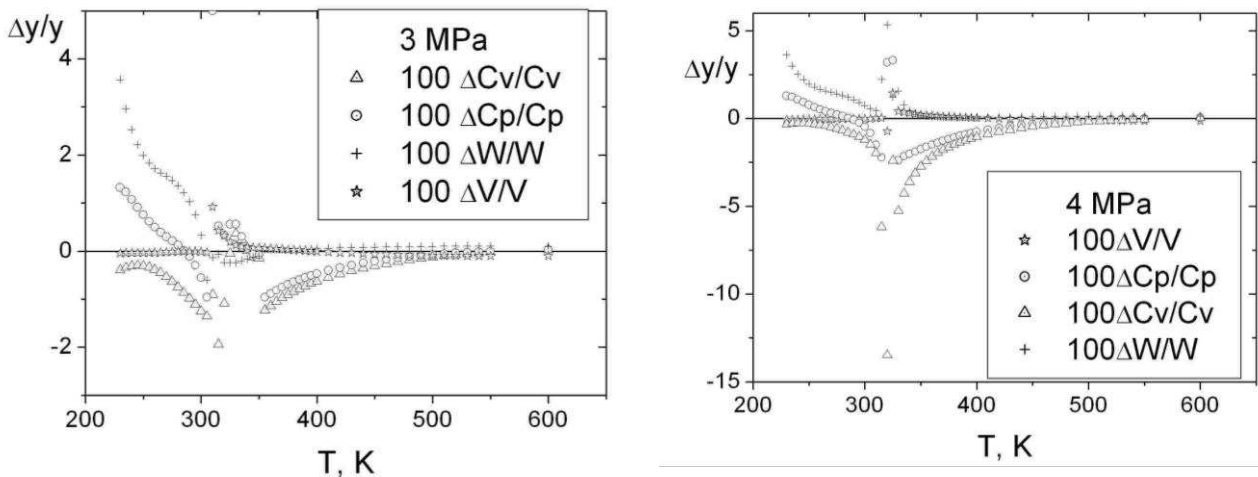


Рис. 1. Отклонения $\Delta y/y = (100 \Delta V/V, 100 \Delta C_p/C_p, 100 \Delta C_v/C_v, 100 \Delta W/W)$ свойств [6] от значений (C_p , C_v , W), найденных по УС (1) в однофазной области

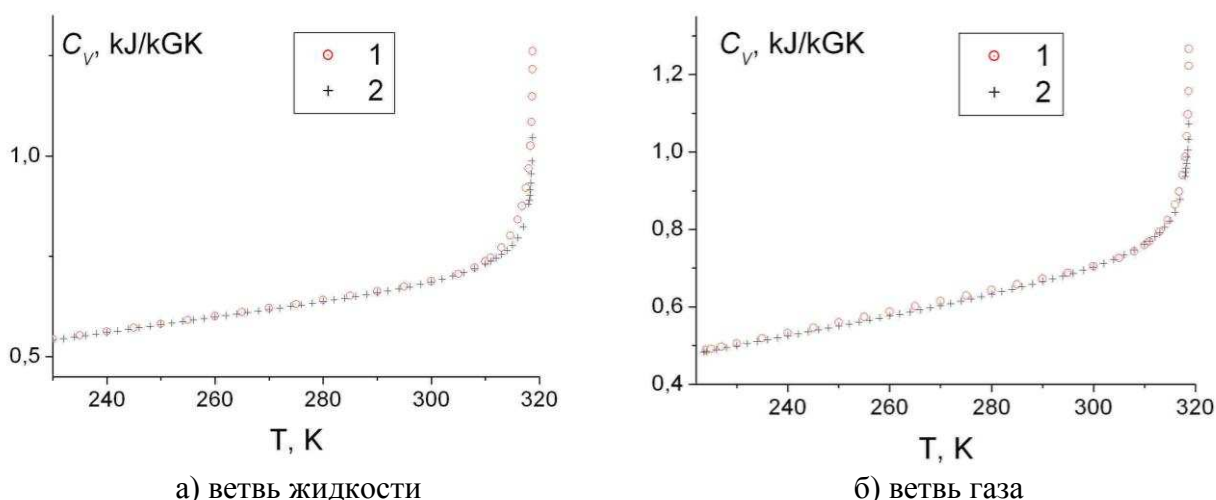


Рис. 2. Сравнение расчетных данных о теплоемкости C_v (кДж/кгК) на линии насыщения, полученные: 1 - по УС (1); 2 - по УС [6]

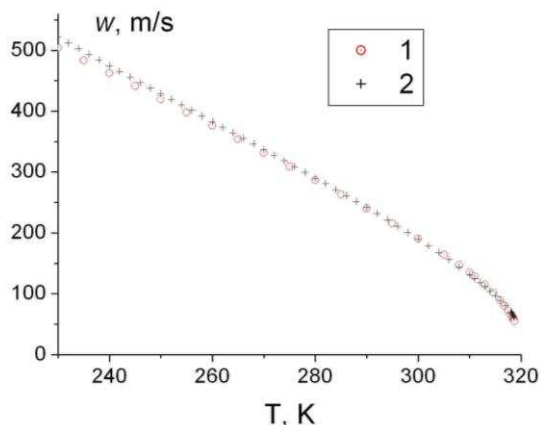


Рис. 3. Сравнение расчетных данных о скорости звука w (м/с) на бинодали (ветвь жидкости): 1 - расчет по УС (1); 2 - расчет по многоконстантному УС [6]

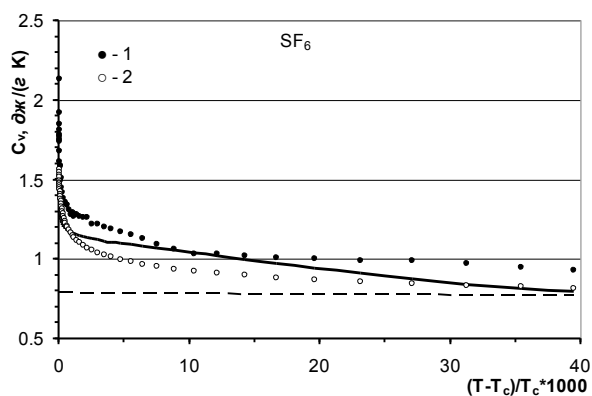


Рис. 4. Теплоемкость C_v на изохорах $\rho \sim \rho_c$. Эксперимент: 1 – 740.83 кг/м^3 [7], 2 – 737.2 кг/м^3 [8]. Сплошная кривая - расчёт по (4) при $\rho = 740.83 \text{ кг/м}^3$, штриховая линия - вклад $C_{v,reg}$

ЛИТЕРАТУРА

1. П.П. Безверхий, В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен и др. *Теплофизика и Аэромеханика*. **19** (2012) 781.
2. M. Funke, R. Kleinrahm, W. Wagner. *J. Chem. Thermodyn.* **34** (2002) 717.
3. M. Funke, R. Kleinrahm, W. Wagner. *J. Chem. Thermodyn.* **34** (2001) 735.
4. E.C. Ihmels, J. Gmehling. *Intern. J. of Thermophys.* **23** (2002) 709.
5. Е.Е. Устюжанин, В.В. Шишаков, И.М. Абдулагатов и др. *Вестник МЭИ*. **3** (2012) 67.
6. S. Guder, W. Wagner. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **38** (2009) 33.
7. L. Beck, G. Ernst, J. Gurtner. *J. Chem. Thermodyn.* **34** (2002) 277.
8. A. Haupt, J. Straub. *Phys. Rev. E*. **59** (1999) 1795.
9. NIST Standard Reference Database Number. **69**, 2005. <http://webbook.nist.gov>.

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ В СЛОЯХ АМОРФНОГО ЛЬДА, НАСЫЩЕННОГО ГАЗОМ

Файзуллин М.З., Виноградов А.В., Коверда В.П.

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

E-mail: faizullin@itp.uran.ru

Интерес к газовым гидратам обусловлен существованием огромных запасов углеводородного сырья на Земле в газогидратном виде и перспективой его использования как источника топлива, возможностью хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии, влиянием природных газовых гидратов на климат планеты. В настоящее время становится очевидным, что без глубоких знаний о теплофизических свойствах газовых гидратов, границах их устойчивости, о кинетике образования и разложения невозможно решить весь комплекс задач, связанных как с использованием энергетического ресурса природных газовых гидратов и возможностью их использования в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспорта газа, так и с влиянием газовых гидратов на климат Земли.

В настоящей работе исследуются формирования гидратов при сильном отклонении от равновесных условий в низкотемпературных аморфных водно-газовых конденсатах. Слои аморфного льда, насыщенного метаном, этаном, пропаном, диоксидом углерода получали осаждением молекулярных пучков разреженного пара и газа в вакууме на охлажденную жидким азотом подложку. Аморфное состояние таких объектов при низких температурах стабилизируется большой вязкостью и малой величиной стационарной частоты зародышеобразования кристаллической фазы. Их нагревание в условиях сильной метастабильности сопровождается спонтанной взрывной кристаллизацией, которая приводит к образованию газовых гидратов. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. Температуры стеклования и кристаллизации неравновесных конденсатов определялись по изменению их диэлектрических свойств при нагревании. Увеличение содержания газа в слоях аморфного льда вызывает увеличение температуры кристаллизации без существенного изменения температуры стеклования. При атмосферном давлении в среде жидкого пентана сохранение газовых гидратов наблюдали вплоть до температур, близких 273 К. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидратов в метастабильном состоянии при температурах значительно выше их равновесных температур диссоциации. Образцы газовых гидратов, полученные при максимальном расходе газа при осаждении, содержали до 15 масс % метана, 12 масс % этана, 13 масс % пропана, 23 масс % диоксида углерода.

Результаты исследования показывают успешность применения метода конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов. В перспективе метод может быть использован для получения гидрата водорода.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФЕРРИТА ВИСМУТА С МАЛОРАЗМЕРНЫМИ РЗЭ

Хасбулатов С.В.¹, Гаджиев Г.Г.², Павелко А.А.², Омаров З.М.²,
Алешин В.А.¹, Шилкина Л.А.¹, Резниченко Л.А.¹

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194. E-mail: aapavelko@sfedu.ru

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Россия, 367010,
Махачкала, ул. М. Ярагского, 94. E-mail: Gadjiev@mail.ru

Феррит висмута является одним из наиболее известных сегнетомагнетиков – материалов, одновременно сочетающих магнитные и сегнетоэлектрические свойства [1]. Соединения на основе феррита висмута привлекательны не только в прикладном плане благодаря высоким значениям электрического ($T_c \sim 1083$ К) и магнитного ($T_N \sim 643$ К) упорядочений, но и с фундаментальной точки зрения, ввиду того, что в них наблюдается сильная взаимосвязь структуры и микроструктуры с магнитными и электрическими свойствами [2]. Однако, как известно, эта взаимосвязь возможна лишь при условии подавления пространственно-модулированной магнитной структуры, чего, в свою очередь, можно добиться путем замещения V_i редкоземельными элементами (РЗЭ). Данный метод позволяет извлекать информацию о магнитоэлектрическом взаимодействии в объектах, основываясь на изучении корреляционных связей между их электро- и теплофизическими свойствами в области протекания магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП). Кроме того, коэффициент температуропроводности, один из наиболее важных фундаментальных параметров, практически не исследовался в объектах, представленных в данной работе, в связи с чем результаты сопоставления диэлектрических свойств и температуропроводности керамических образцов твердых растворов (ТР) феррита висмута, замещенного малоразмерными РЗЭ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) различной концентрации, можно считать пионерскими в области изучения природы наблюдаемых в нем эффектов.

Объектами исследования явились ТР бинарных систем вида $Bi_{1-x}R_{3x}FeO_3$, где РЗЭ = Tb (0.89), Dy (0.88), Ho (0.86), Er (0.85), Tm (0.85), Yb (0.81), Lu (0.80) (в скобках даны значения ионных радиусов РЗЭ, R_i , в Å по [3]), $x = 0.05-0.20$, $\Delta x = 0.05$. Образцы получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления.

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Brentano). Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе LeicaDMI 5000M. Температуропроводность (χ) измерялась на установке LFA-457 "MicroFlash" немецкой фирмы NEZSCH. Относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ/ϵ_0) исследовалась на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра AgilentE4980A в широких интервалах температур (300–800 К) и частот (f) переменного измерительного поля (20–2·10⁶ Гц).

Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что ТР ($Bi_{1-x}Tb_x$)FeO₃, испытывают переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы в морфотропную область, содержащую смесь двух фаз – Рэ и моноклинной (М), тогда как остальные ТР принадлежат ромбоэдрической области, характерной для феррита висмута. Все исследованные ТР содержат примесные фазы $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40}$, концентрация которых варьируется в зависимости от вида РЗЭ и его концентрации.

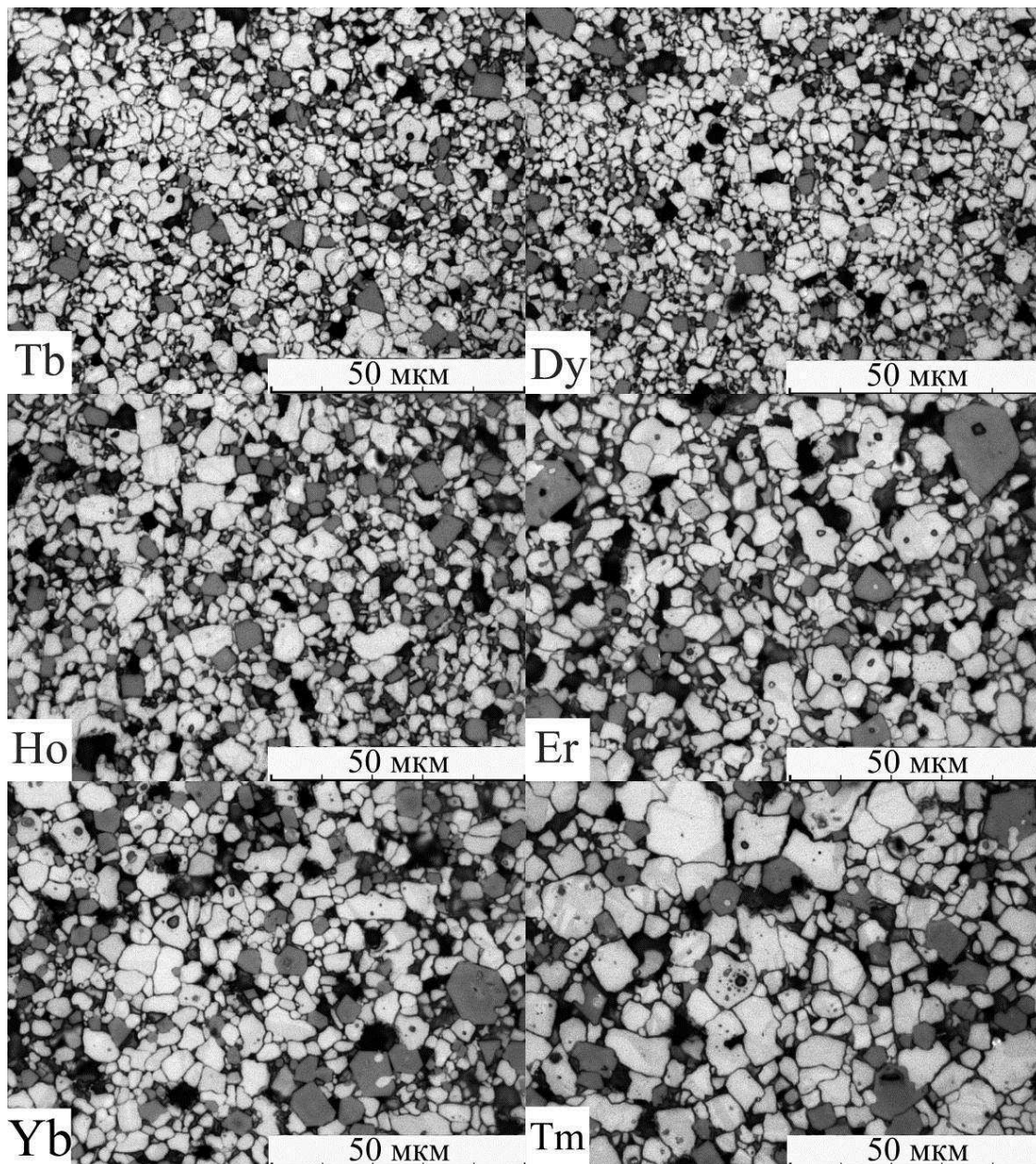


Рис. 1. Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{0.9}\text{PЗЭ}_{0.1}\text{FeO}_3$ (PЗЭ – Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm) при комнатной температуре. PЗЭ указан в левом нижнем углу фотографий

На рис. 1 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов. Черные области округлой и неправильной формы – поры. Они распределены по поверхности неоднородно. Травлением выявлены границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Было установлено, что наиболее совершенны микроструктуры феррита висмута с более крупными PЗЭ. При уменьшении R_i и возрастании хувеличивается количество примесной фазы («серые» зерна), структура разрыхляется, межкристаллитные пространства заполняются жидкой фазой, утолщаются границы зерен, трансформируется их габитус.

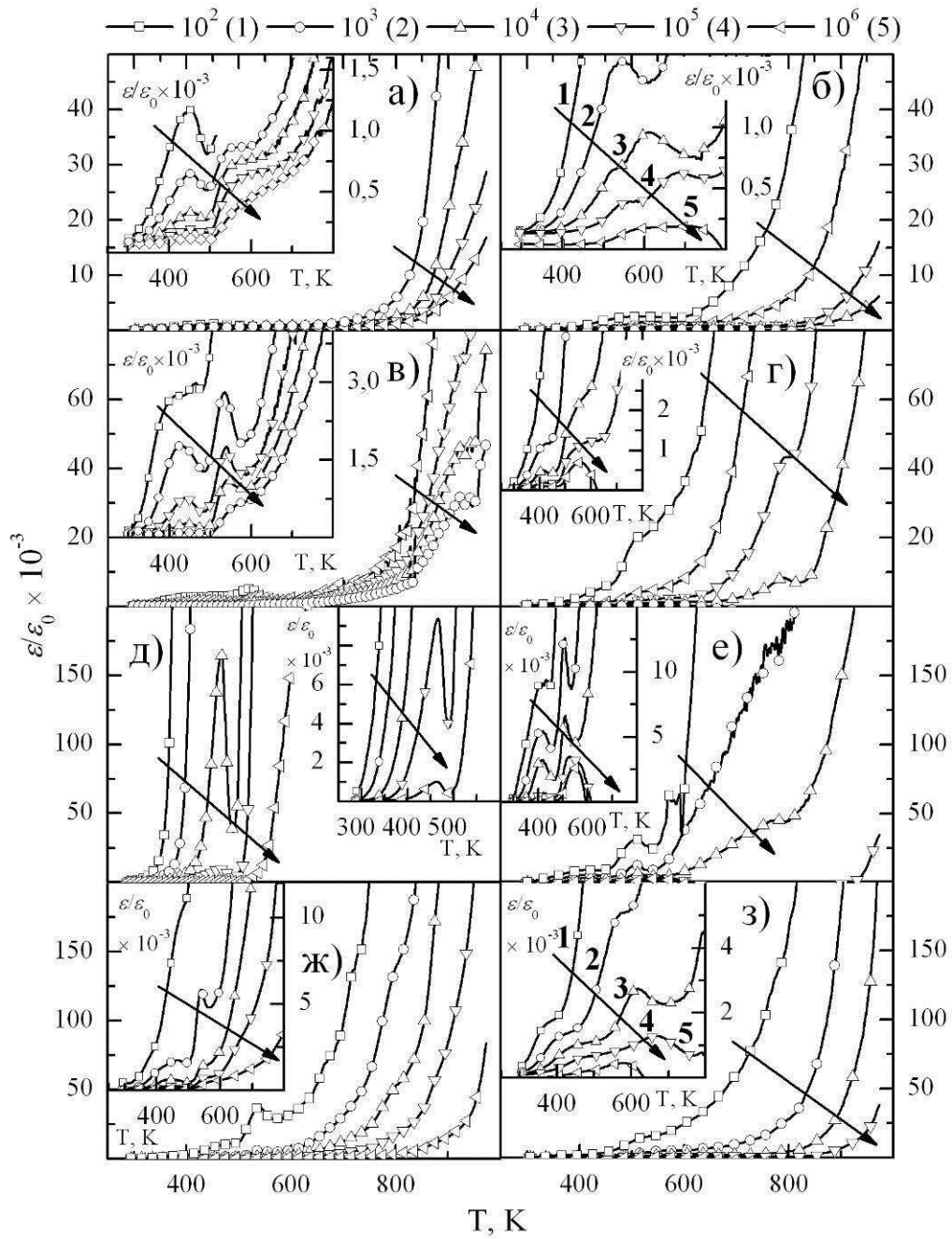


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ образцов керамики $\text{Vi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ от температуры и f при $x = 0.05$ и 0.20 , $\text{PЗЭ} = \text{Tb}$ (а, б), Dy (в, г), Ho (д, е), Er (ж, з), соответственно.

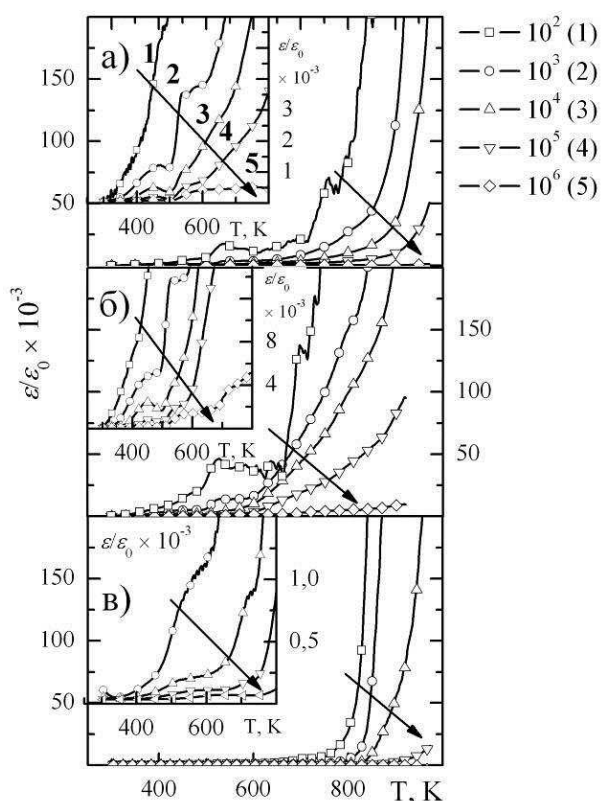


Рис. 3. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики $\text{Bi}_{10.80}\text{P}_3\text{Э}_{0.20}\text{FeO}_3$ от температуры и f , $\text{P}_3\text{Э} = \text{Tm}$ (а), Yb (б), Lu (в)

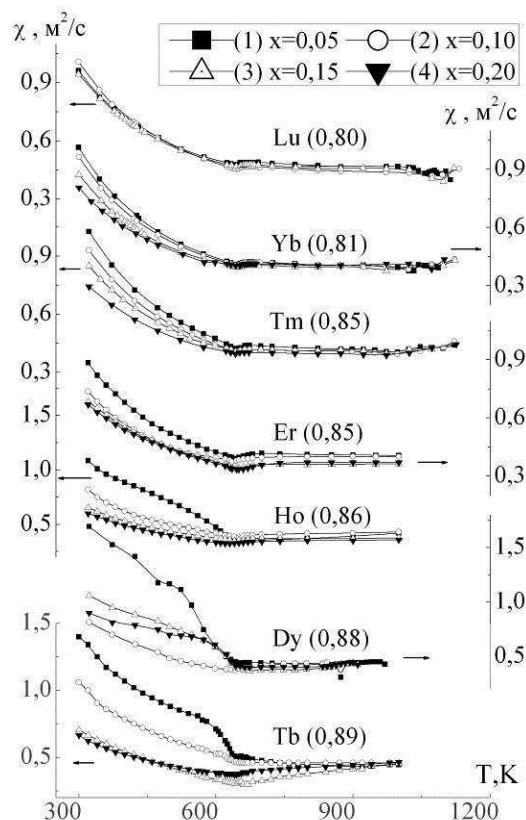


Рис. 4. Зависимости χ образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{P}_3\text{Э}_x\text{FeO}_3$ от температуры. В скобках указан R_i ПЗЭ

Результаты исследования зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики от температуры приведены на рис. 2, 3. Как видно из рисунков, в областях 400–500 К формируются два сильно дисперсионных максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$, особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты. Подобные явления, известные под названием максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [4] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек. На рис. 4 представлены температурные зависимости χ всех исследованных ТР. Хорошо видно, что "поведение" всех характеристик экстремально в окрестности температуры ≈ 640 К, принадлежащей области антиферромагнитного перехода. Анализ рис. 4 позволяет сделать вывод о том, что T_N не испытывает значительного смещения в зависимости от вида ПЗЭ, замещающих Bi_i , и их концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН*. **174** (2004)465.
2. А.К. Звездин, К.А. Звездин. *Природа*. **9** (2001)9.
3. Г.Б. Бокий. *Введение в кристаллохимию*. Изд-во МГУ, Москва, 1954.
4. А.И.Миллер, А.А. Гусев, И.А. Вербенко и др. *Экология промышленного производства*. **2** (2012) 65.

РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ПАР-ЖИДКОСТЬ В ПАРАХ МЕТАЛЛОВ

Хомкин А.Л., Шумихин А.С.

Объединённый институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва,
ул. Ижорская, д. 13, стр. 2. E-mail: alhomkin@mail.ru, shum_ac@mail.ru

В настоящей работе предложена оригинальная методика, позволяющая рассчитать параметры критической точки и бинодаль перехода пар-жидкость в парах металлов. В основу модели положено предположение о том, что причиной перехода является появление в плотном атомарном газе (в газовой окрестности критической точки) особого вида притяжения между атомами металла. Это притяжение обусловлено возникновением зоны проводимости и появлением электронов проводимости. При жидкометаллических плотностях такое притяжение хорошо известно – это когезия (cohesive energy). Для водорода [1] и паров щелочных металлов [2] когезию можно рассчитать аналитически при всех плотностях в приближении Вигнера-Зейтца-Бардина [3]. Когезия появляется при достаточно плотной упаковке атомов металлов, что характерно для окрестности критической точки. При уменьшении плотности когезия быстро (экспоненциально) исчезает, уступая место обычным межатомным силам Ван-дер-Ваальса. Для большинства элементов расчёт когезии довольно трудоёмкая задача. Мы воспользовались скейлинговыми зависимостями для энергии сцепления [4, 5]. В этих работах предложено простое и универсальное выражение для различных видов энергии связи (Universal Bind Energy Relation, UBER). Это соотношение основано на точных расчётах энергий связи, адгезии, хемисорбции и т.д. В итоге для расчётов нам необходимы только три величины для металла в твердом состоянии: нормальная плотность, энергия испарения и изотермический модуль упругости. Эти величины экспериментально измерены, хорошо известны для большинства металлов и приведены в [5]. Таким образом, зависимость когезионной энергии связи известна как в области с нормальной плотностью, так и в области, где она обращается в ноль. Именно эта, последняя область в соответствии с нашей моделью [2] определяет точку фазового перехода пар-жидкость, который совпадает с переходом диэлектрик-металл.

Свободная энергия Гельмгольца паров металлов предлагаемой модели, как и в [1,2], имеет вид:

$$F = -N_a k T \ln \left(\frac{e V g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a k T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(\eta). \quad (1)$$

Используя известные термодинамические соотношения из (1) можно получить выражение для давления P , а при необходимости и для других термодинамических функций.

Для отыскания критических параметров строилась серия изотерм. При высоких температурах изотермы ведут себя монотонно, при приближении к критической (искомой) изотерме появляется точка перегиба. Затем при понижении температуры появляется петля Ван-дер-Ваальса. Полученные графики позволили определить критическую температуру T_{cr} , плотность ρ_{cr} и давление P_{cr} . В таблице 1 представлены найденные нами, таким образом, термодинамические параметры критических точек некоторых металлов. Проведенные нами расчёты охватывают практически все металлы. В таблице приведены известные нам литературные данные. Наши расчеты представлены в последних строках и выделены жирным шрифтом.

Таблица 1. Критические плотность ρ_{cr} , температура T_{cr} и давление P_{cr}

Металл	$\rho_{cr}, g/cm^3$	T_{cr}, K	P_{cr}, bar	Источник
Cs	0,38	1924	92,5	[6]
	0,43	2057	144	[7]
	0,43	1950	250	
Li	0,053	2660	335	[8]
	0,053	3350	430	[9]
	0,1	3225	690	[10]
	0,095	4300	1900	
Na	0,15	2535	282	[8]
	0,3	2485	248	[6]
	0,206	2573	275	[7]
	0,18	2750	900	
K	0,16	2140	144	[8]
	0,17	2178	150	[6]
	0,18	2300	450	
Rb	0,3	2060	123	[8]
	0,29	2017	124,5	[6]
	0,36	2020	350	
Mg	0,46	3408	1929	[11]
	0,425	7000	3085	[9]
	0,56	3590	1980	[7]
	0,45	3000	3200	
Ca	0,4	3958	1166	[11]
	0,345	5535	1200	[9]
	0,49	4180	1210	[7]
	0,34	4150	1700	
Ba	0,97	4154	869	[11]
	0,715	4680	615	[9]
	1,15	4100	810	[7]
	0,9	4250	1100	
Al	0,28	8860	3120	[9]
	0,64	8000	4470	[7]
		9300	5700	[12]
	0,69	7150	5458	[11]
	0,45	6378	1045	[13]
	0,65	7400	8500	
Cu	1,94	8440	6510	[9]
	2,39	8390	7460	[6]
	2,33	7600	8300	[11]
		7850	9050	[14]
	1,95	7093	450	[13]
	2,3	7250	13500	

Продолжение таблицы 1

Металл	$\rho_{cr}, g/cm^3$	T_{cr}, K	P_{cr}, bar	Источник
W	4,5	12000	15000	[15]
	5,87	21010	15830	[6]
	4,95	18538	14787	[11]
	4,52	12500		[16]
	4,92	12397	7448	[13]
	4,1 ± 0,8	15100 ± 1500	5600	[17]
Fe	5,2	16600	26700	
	2,03	9600	8250	[6]
	2,04	9340	10354	[11]
Ni	1,98	9000	16100	
	2,19	10330	9120	[6]
		11500	15000	[12]
	2,3	9600	11000	[11]
Hf	2,2	9300	18200	
	3,88	18270	9380	[6]
	3	10500	9000	[15]
	2,7 ± 0,5	12100 ± 1200	3100	[17]
Pb	3,1	14150	11800	
	3,25	4980	1840	[6]
	3,1	4668	2072	[11]
	3,5	3550	3700	

Рассчитанные нами параметры критической точки неплохо согласуются с экспериментальными данными для щелочных металлов и с оценками параметров критической точки металлов другими авторами. Для большинства металлов имеются только оценки критической точки, полученные в работах [11] и [7]. Имеется также значительное количество работ, основанных на различных законах подобия (подобие параметров кривой насыщения и zero-line, скейлинговые соотношения на основе точных экспериментальных данных для щелочных металлов и т.д.). Эти работы широко апробированы только на некоторых металлах: Al, W, Ni, Cu. В основном оценки параметров критической точки отличаются друг от друга примерно на 20 %, но для некоторых металлов разброс данных достаточно велик, например, для Al, W, особенно по давлению. Следует отметить, что достаточно сильно отличаются друг от друга оценки критической плотности и температуры. В нашей модели несколько завышены оценки критического давления по сравнению с имеющимися данными других авторов, а также с экспериментом для щелочных металлов. Мы можем указать две причины этого расхождения и наметить способы решения этой проблемы. Во-первых, использование приближения твёрдых сфер для учёта влияния кора. Необходим конечно переход к модели мягких сфер. Вторая причина – учёт вклада в давление кинетической энергии электронов проводимости. В литературе известны несколько способов учёта этого вклада в давление. На первом этапе мы использовали простейший – взяв производную когезионного вклада в свободную энергию по объему.

Наша модель также позволяет аналитически рассчитать бинодали фазового перехода пар-жидкость для металлов, т.е. получить плотности жидкой и газовой фазы в окрестности критической точки. Для большинства металлов такие данные отсутствуют. Для расчета бинодали решается система уравнений баланса на бинодали: равенство химических потенциалов и давлений для жидкой и газовой фазы. Заметим, что в работах, использующих для оценок критических параметров законы подобия [13] и метод «половинного диаметра» [7] бинодаль не воспроизводится.

Таким образом, в работе предложен новый метод расчета параметров критических точек и бинадали перехода пар-жидкость (диэлектрик-металл) в парах металлов. В основе метода лежит гипотеза об определяющей роли квантовой коллективной энергии связи – когезии для описания межатомных взаимодействий как для металла в конденсированном состоянии, так и в газовой окрестности критической точки. Полученные результаты неплохо коррелируют с оценками параметров критической точки, полученными другими авторами. Впервые рассчитаны кривые сосуществования фаз для ряда металлов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы РАН «Вещество при высоких плотностях энергии».

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин. *Физика плазмы*. **10** (2013) 958.
 2. А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин. *ЖЭТФ*. **145** (2014) 84.
 3. J. Bardeen. *J. Chem. Phys.* **6** (1938) 367.
 4. A. Banerjia, J.R. Smith. *Phys. Rev. B*. **37** (1988) 6632.
 5. J.R. Smith, J.H. Rose, F. Guinea, J. Ferrante. *Phys. Rev B*. **29** (1984) 2963.
 6. F. Hensel, W.W. Warren, Jr. *Fluid Metals*. New Jersey: Princeton University Press, 1999.
 7. В.Е. Фортов, И.Т. Якубов. *Неидеальная плазма*. М.: Энергоатомиздат, 1994.
 8. А.А. Likalter. *Phys. Rev. B*. **53** (1996) 4386.
 9. А.А. Likalter. *Physica A*. **311** (2002) 137.
 10. I.G. Dillon, P.A. Nelson, B.S. Swanson. *J. Chem. Phys.* **44**(1966) 4229.
 11. D.A. Young, R.J. Alder. *Phys. Rev. A*. **3** (1971) 364.
 12. А.А. Likalter. *TBT*. **23** (1985) 465.
 13. Е.М. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev. *Chem. Phys. Letters*. **467** (2009) 318.
 14. Л.В. Альтшулер, А.В. Бушман, М.В. Жерноклетов и др. *ЖЭТФ*. **2** (1980) 607.
 15. А.А. Likalter. *Physica Scripta*. **55** (1997) 114.
 16. Н. Hess. *Phys. Chem. Liq.* **30** (1995) 251.
 17. S.V. Onufriev. *High Temp.* **49** (2011) 205.
-

СЕКЦИЯ 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. БАЗЫ ДАННЫХ

ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И СУБЛИМАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ПРИ 298.15К: ПРИМЕНЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИИ РАСТВОРЕНИЯ

Варфоломеев М.А.¹, Соломонов Б.Н.¹, Нагриманов Р.Н.¹,
Новиков В.Б.¹, Веревкин С.П.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская д.18.

²University of Rostock, Germany, 18059, Rostock, Dr-Lorenz-Weg 1.
E-mail: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru

Ароматические углеводороды и их галогенпроизводные являются важными реагентами в нефтехимическом синтезе. Для того, чтобы иметь возможность контролировать процессы их разделения, а также их поведение в окружающей среде необходимо знание термодинамических данных фазовых переходов исследуемых молекул. На сегодняшний день существует большое количество методов по определению энтальпий парообразования и сублимации ароматических соединений. Однако все эти методы нельзя назвать универсальными. Многие из них хорошо применимы к изучению легколетучих веществ, но лишь только некоторые можно использовать для определения термодинамических данных труднолетучих органических соединений. Кроме того, практически все существующие методы основаны на изучение процесса перехода вещества из конденсированного состояния в пар, который сопровождается нагреванием вещества до высоких температур. Это приводит к необходимости перевода термодинамических данных к стандартной температуре 298.15 К, что является достаточно сложной задачей. Также использование высоких температур не позволяет изучать термически нестабильные и взрывоопасные вещества. К настоящему моменту в литературе накоплен большой массив данных по энтальпиям парообразования и сублимации ароматических соединений. Однако, даже для самых простых молекул значения термодинамических функций фазовых переходов, полученные разными методами, отличаются очень существенно. Для некоторых соединений в литературе эти данные отсутствуют или имеется всего лишь одно значение, которое требует подтверждения.

В настоящей работе мы разработали и применили новый метод для определения энтальпий парообразования и сублимации ароматических соединений и их галогенпроизводных [1]. В его основе лежат данные, полученные с помощью калориметрии растворения. В отличие от существующих подходов в нашем методе изучается переход вещества из состояния идеального газа в раствор, то есть сольватация.

Хорошо известно, что энтальпии растворения вещества А в растворителе S, энтальпии сольватации этого же вещества в том же растворителе и его энтальпии парообразования и сублимации связаны общими соотношениями:

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S} = \Delta_p H^{A/S} - \Delta_{\text{пар}} H^A \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S} = \Delta_p H^{A/S} - \Delta_{\text{субл}} H^A \quad (2)$$

Уравнение (1) справедливо для жидких при стандартной температуре 298.15 К веществ. Уравнение (2) применимо к твердым веществам. В соответствии с уравнениями (1) и (2) для определения энтальпий парообразования и сублимации необходимо знать энтальпии растворения и сольватации. Значения ($\Delta_p H^{A/S}$) могут быть измерены с помощью метода калориметрии растворения. Для определения энтальпий сольватации ароматических углеводородов и их галогенпроизводных нами было получено соотношение (3) [2]:

$$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_6} = 6.86 + 1.088 \cdot MR^A \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_6}$ - энтальпия сольватации исследуемого ароматического углеводорода или его галогенпроизводного в бензоле; MR^A - молекулярная рефракция исследуемого вещества А.

В данной работе мы изучили термохимию фазовых переходов различных ароматических и полиароматических углеводородов, имеющих разную структуру и количество циклов, а так их галогенпроизводных, содержащих в качестве заместителей в бензольном кольце атомы хлора, брома и йода. Нами были измерены энтальпии растворения исследуемых веществ в бензоле при 298.15 К и предельном разбавлении. С помощью экспериментально полученных и литературных данных по плотности и показателю преломления были определены молекулярные рефракции ароматических углеводородов и их галогенпроизводных. Используя уравнения (1)-(3) нами были получены энтальпии парообразования и сублимации исследуемых веществ. Для проверки предложенного метода для некоторых соединений значения $\Delta_{\text{пар}} H^A$ и $\Delta_{\text{субл}} H^A$ были определены с помощью традиционных методов транспирации, термогравиметрии и кварцевых микровесов. Сопоставительный анализ данных полученных предложенным в данной работе подходом и рекомендованных значений, измеренных существующими в литературе методами, показал их хорошее согласие. Следовательно, калориметрия растворения является новым способом для быстрой оценки термохимических данных фазовых переходов для ароматических углеводородов. Кроме того, этот метод может быть использован для соединений не устойчивых к нагреванию.

ЛИТЕРАТУРА

1. B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, V.B. Novikov, D.H. Zaitsau, S.P. Verevkin. *Thermochim. Acta.* **589** (2014) 164.
2. Б.Н. Соломонов, А.И. Коновалов, В.Б. Новиков, В.В. Горбачук, С.А. Неклюдов. *ЖОХ.* **55** (1985) 1889.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАМКАХ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Рыбакова Е.С., Чебров Н.С.

*Курский государственный университет,
Россия, 305000, г. Курск, ул. Радищева, 33.
E-mail: VerveikoVN@mail.ru*

Классическая статистическая теория [1] позволяет получить соотношение

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^{\infty} r\phi'(r)g(r)r^2 dr, \quad (1)$$

определяющее давление, создаваемое системой одноатомных сферических частиц с центральными силами. Имеется два существенных ограничения использования уравнения (1) для прогнозирования термодинамических свойств жидкостей:

1) Оценка близких по величине обоих членов уравнения (1) с необходимой точностью невозможна из-за недостатка информации о радиальной функции распределения $g(r)$,

парном потенциале взаимодействия $\varphi(r)$ и его производной $\varphi'(r)$ для многоатомных жидкостей.

2) Отсутствует согласование уравнения (1) с термодинамическим уравнением состояния [1]

$$p + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2)$$

Связь между уравнениями (1) и (2) устанавливает статистическая теория Гиббса [2].

Авторы работы [3] получили уравнение состояния в виде

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = B \rho^3 + \frac{N}{N_0} \frac{RT}{M} \rho, \quad (3)$$

где множитель N/N_0 введен для учета возможной ассоциации частиц среды. Здесь N – количество частиц (мономеров и димеров), N_0 – общее количество молекул. Для большинства жидкостей в предкритической области, согласно данным работы [3], значение $N/N_0 \rightarrow 1/2$, что указывает на наличие ассоциатов, представляющих собой димерные комплексы («вандерваальсовы» молекулы). И лишь вблизи критической точки $N/N_0 \rightarrow 1$.

В настоящее время установлено, что получение уравнения состояния жидкостей невозможно без учета присутствия в их структуре более сложных молекулярных ассоциаций – кластеров [4]. В неупорядоченных конденсированных средах в результате флуктуаций плотности формируются устойчивые молекулярные образования – кластеры, обладающие характерными размерами, структурой, составом, внутренней и поверхностной энергией, временем жизни. Самопроизвольное формирование кластеров отражает фундаментальное свойство вещества – способность частиц к самоорганизации в неупорядоченных конденсированных средах и является отражением существования ближнего порядка в неупорядоченных системах и, в основном, связано с процессами структурной перестройки в первой координационной сфере. Частицы первой координационной сферы являются основой формирования кластеров в жидкостях, поэтому число частиц в кластерах и зависимость их от параметров состояния должны коррелировать с первым координационным числом в веществе.

Первопричиной образования кластера в среде является зарождение атомного или молекулярного димера – устойчивого связанного состояния двух одинаковых или различных частиц вещества. Димер характеризуется равновесным расстоянием между центрами масс частиц, моментом инерции конфигураций димера и энергией образования возможных конфигураций. Димер является ядром более крупных кластеров, имеющих структуру последовательных оболочек. В системах со слабым взаимодействием кластеры имеют одну устойчивую оболочку возле ядра, что характерно для простых и органических жидкостей.

В равновесном состоянии среды устанавливается распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в них. Авторами предложена функция распределения, по форме совпадающая с гамма-распределением, плотность вероятностей для которого определяется формулой [5,6]

$$f(Z) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} Z^{m-1} e^{-\lambda Z}, \quad (4)$$

где Z – число частиц в кластере, λ ($\lambda > 0$) – параметр масштаба, m ($m > 0$) – порядок распределения.

Наиболее вероятное число частиц в кластере Z соответствует максимальному значению функции $f(Z)$ и определяется формулой

$$Z = \frac{m-1}{\lambda} = (m-1)\theta. \quad (5)$$

Среднее число частиц в кластере \bar{Z} находится по общим правилам математической статистики

$$\bar{Z} = \int_0^{\infty} Z f(Z) dZ = \frac{m!}{(m-1)! \lambda} \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{\lambda} = m\theta. \quad (6)$$

Среднее квадратичное значение числа частиц в кластере $\overline{\overline{Z}}$ вычисляется согласно формуле

$$\overline{\overline{Z}} = \sqrt{\overline{Z^2}} = \frac{\sqrt{m(m+1)}}{\lambda} = \sqrt{m(m+1)}\theta. \quad (7)$$

Знание функции распределения $f(Z)$ позволяет вычислить конфигурационную часть энтропии кластера, используя определение энтропии

$$S = - \int_0^{\infty} f(Z) \ln f(Z) dZ. \quad (8)$$

Полная теплоемкость среднего кластера определяется известным термодинамическим соотношением [1]

$$C_{\text{класт}} = \frac{TdS}{dT}. \quad (9)$$

Авторы [7] получили соотношения для молярной теплоемкости среднего кластера

$$c_{\mu\text{класт}} = \frac{1}{2} R \bar{Z} \alpha_p T, \quad (10)$$

которое позволяет проследить зависимость кластерной теплоёмкости от параметров состояния вещества, не содержит эмпирических постоянных, входящие в него физические величины определяются экспериментально; и уточненное уравнение Майера

$$c_{\mu p} - c_{\mu V} = R \left[1 + \frac{15}{4} \eta (2\eta + 1) \alpha_p T + \Omega_{\text{ост}} \right], \quad (11)$$

где η – коэффициент молекулярной упаковки, $\Omega_{\text{ост}}$ – эмпирическая величина для исследуемой жидкости, связанная с наличием остаточной энтропии кристаллической структуры. Для простых одноатомных жидкостей $\Omega_{\text{ост}} = 0$.

В рамках предложенной кластерной модели авторы [5] обобщили уравнение (3), введя вместо N/N_0 коэффициент $\xi = \bar{Z}/\bar{Z}_c$, характеризующий степень ассоциации молекул, где \bar{Z} – среднее число частиц в кластере при выбранных параметрах состояния, \bar{Z}_c – в критической точке, получив уравнение для расчета адиабатической сжимаемости

$$\beta_T = \alpha_p T \left(C \rho^3 + \frac{\bar{Z}}{\bar{Z}_c} \frac{RT}{M} \rho \right)^{-1}, \quad (12)$$

которое допускает прямую проверку на основе экспериментальных акустических исследований. Здесь C – эмпирический параметр, α_p – изобарный коэффициент теплового расширения.

Энтальпия образования димера в жидкости $\Delta H_{\text{дйм}}$ в рамках предложенной модели рассчитывается по формуле [8]

$$\Delta H_{\text{дим}} = \varepsilon + \left(\frac{Z_c - 1}{Z_c + 1} \right)^2 kT_c. \quad (13)$$

Здесь ε – постоянная потенциала Леннарда-Джонса, $Z_c = 2$ – число частиц в кластере в критической точке, T_c – критическая температура.

Величина ε определяется энтальпией сублимации кристаллов [9]

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{8.6}. \quad (14)$$

Энтальпия сублимации определяется суммой двух теплот, поэтому формула для расчета средней энтальпии образования димера может быть записана в виде

$$\Delta H_{\text{дим}} = \frac{1}{8.6} (\Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}) + \frac{1}{9} kT_c. \quad (15)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления кристалла, $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения жидкости при температуре кипения.

На базе полученной авторами в рамках кластерной модели системы уравнений рассчитаны термодинамические свойства циклических углеводов в зависимости от параметров состояния. Предложенный метод является одним из возможных путей прогнозирования термодинамических свойств простых и органических жидкостей в широкой области параметров состояния.

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер государственного задания 2014/349, номер проекта 1437).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Д.Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Ч.1. Наука, М., 1976.
2. В.Ф.Ноздрев, А.А. Сенкевич. *Курс статистической физики*. ВШ, М., 1969.
3. Ю.А.Неручев, М.Ф. Болотников. *ТВТ*. **46**(2008) 45.
4. И.П. Суздаев. *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. КомКнига, М., 2006.
5. В.Н. Вerveйко, Г.А. Мельников, М.В. Вerveйко, М.В. Конорев. *Материалы II-ой международной научной конференции "Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики"*. Курск, 2010.
6. G.A. Melnikov, V.N. Verveйко, A.V. Polanskii. *Int. J. of Thermophys.* **32**(2011) 901.
7. Г.А.Мельников, В.Н.Вerveйко, Ю.Ф.Мелихов, М.В.Вerveйко, А.В. Полянский. *ТВТ* **50** (2012) 233.
8. Г.А.Мельников, Ю.Ф.Мелихов, В.Н.Вerveйко, М.В. Вerveйко. *Вестник МГТУ, Серия: Естественные науки*. **2**(2008) 16.
9. Г. Дж.иршфельдер, С.Кертис, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. Ил., М., 1961.

**ТЕПЛО-ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И
 КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИК НИОБАТОВ
 НАТРИЯ $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.**

Гаджиев Г.Г.¹, Омаров З.М.¹, Абдуллаев Х.Х.¹, Магомедов М-Р.М.¹, Резниченко Л.А.².

¹Учреждение Российской академии наук ДНЦ РАН, институт физики им.

Х.И.Амирханова, Махачкала, Россия.

E-mail: Gadjiev@mail.ru

²НИИ Физики ЮФУ, Россия, Ростов-на-Дону.

Большинство пьезосегнетокерамик (сегнетокерамические материалы-СПМ) серийно выпускаемых в мире составляют многокомпонентные системы свинцовосодержащих сложных оксидов на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС), где содержание свинца составляет более 60%. Экологические требования к этим пьезокерамикам делает необходимым исключение этого чрезвычайно токсичного оксида свинца из технологического процесса и изыскать новые пьезоэлектрические материалы по своим свойствам не уступающим ЦТС керамик.

Многолетний опыт разработки высокоэффективных СПС в НИИ физики Южного Федерального Университета (Ростов н/Д) позволил получать группу безсвинцовых материалов на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ), обладающих рядом уникальных свойств не реализуемых в ЦТС составах.

В отечественной и мировой литературе вообще отсутствуют экспериментальные данные по ТФС керамик на основе НЩМ, даже при комнатной температуре, не говоря уже в зависимости от температуры с охватом области фазовых переходов и критической точке(температура Кюри).

В данной работе представлены экспериментальные данные температурной зависимости (λ), теплопроводности (a), удельной теплоемкости при постоянном давлении (C_p), коэффициента теплового расширения (α) безсвинцовых пьезо-сегнетокерамика на основе ниобатов натрия $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ ($x=0; 0.04; 0.20$) в интервале температур 300-800К.

Теплопроводность измерялась абсолютным компенсационным методом в стационарном режиме [1], теплопроводность flashметодом на немецкой установке NETZSCH, теплоемкость на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 (NETZSCH), коэффициент теплового расширения (КТР) емкостно-дилатометрическим методом [2], разработанная в Институте физики ДНЦ РАН.

Методы получения керамик и их структура, пьезоэлектрические свойства исследованы достаточно [3-6].

Наблюдается четкая корреляция температурной зависимости исследованных параметров в областях структурных фазовых переходов.

Теплопроводность, теплопроводность в области температуры Кюри растет, как и теплоемкость, а КТР имеет минимум.

Температурная зависимость теплопроводности $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$

T, K	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$a\cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$a\cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$a\cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$
	¹ NaNbO_3 $x=0$	$x=0$	$\text{Na}_{0.96}\text{NbO}_{2.98}$ $x=0.04$	$x=0.04$	¹ $\text{Na}_{0.8}\text{Nb}_{2.9}$ $x=0.2$	$x=0.2$

XIV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ
 ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
 15 – 17 октября 2014 г., г. Казань

300	2.41	8.3	2.26	6.4	2.05	6.553
320	2.45	8.311	2.29	6.473	2.08	6.529
340	2.49	8.25	2.31	6.49	2.11	6.531
360	2.52	8.184	2.34	6.699	2.14	6.524
380	2.57	8.186	2.37	6.980	2.17	6.523
400	2.62	8.204	2.41	7.029	2.21	6.59
420	2.66	8.264	2.44	7.001	2.25	6.638
440	2.71	8.24	2.48	7.040	2.30	6.747
460	2.76	8.264	2.52	7.090	2.35	6.841
480	2.82	8.326	2.56	7.103	2.40	6.925
500	2.88	8.378	2.61	7.143	2.45	7.02
520	2.93	8.415	2.68	7.237	2.51	7.145
540	2.97	8.413	2.72	7.268	2.60	7.373
560	3.03	8.507	2.80	7.4	2.67	7.663
580	3.08	8.508	2.84	7.437	2.72	7.692
600	3.16	8.699	2.91	7.589	2.82	7.969
620	3.28	8.939	3.05	7.887	2.90	8.184
630	3.35	9.080	3.26	8.4	2.94	8.305
635	3.51	9.486	3.29	8.38	3.05	8.616
640	3.53.	9.467	3.33	8.507	3.12	8.825
650	3.55	9.266	3.35	8.386	3.15	8.908
660	3.59	9.184	3.37	8.391	3.17	8.96
680	3.65	9.846	3.44	8.757	3.21	9.118
700	3.70	9.914	3.51	9.040	3.28	9.497
720	3.73	9.862	3.57	9.115	3.30	9.604
740	3.78	9.859	3.64	9.201	3.39	9.857
760	3.83	9.922	3.71	9.324	3.43	10.0
780	3.88	10.001	3.76	9.447	3.46	10.081
800	3.92	10.077	3.79	9.5	3.50	11.04

T, K	$C_p, \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ x=0	$C_p, \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ x=0.04	$C_p, \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ x=0.2	T, K	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ x=0	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ x=0.04	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ x=0.20
300	524.20	456.4	514.5				
320	539.64	513.4	523.8	300	10.35	10.22	9.75
340	552.77	539.5	531.4	320	10.53	10.57	10.08
360	563.91	554.5	539.5	340	10.92	10.90	10.44
380	575.05	567.8	547.2	360	11.22	11.18	10.77
400	584.87	577.2	551.6	380	11.49	11.42	11.00

420	594.39	586.1	557.5	400	11.66	11.67	11.24
440	602.36	593.1	560.7	420	11.95	11.99	11.71
460	611.7	599.8	565.1	440	12.20	12.37	11.98
480	620.3	606.7	569.9	455	12.40	12.54	11.98
500	629.6	615.1	574.0	470	12.49	12.76	12.42
520	637.7	623.4	577.1	495	12.79	12.98	12.42
540	646.6	630.0	580.3	510	13.21	13.41	12.66
560	652.3	636.9	581.7	530	13.72	13.88	12.89
580	658.1	642.9	581.6	550	13.98	14.15	12.94
600	665.3	645.5	582.0	570	14.28	14.50	13.16
620	672.0	649.6	582.8	590	14.67	14.67	13.49
630	675.7	652.8	582.2	610	15.09	15.14	13.88
640	682.9	658.9	581.5	620	15.22	15.42	13.90
650	701.7	672.5	581.6	630	15.43	15.51	14.13
654	721.6	684.5	582.1	640	15.45	15.35	14.27
655	726.3	686	582.0	645	15.19	14.25	14.35
657	727.8	683	582.4	650	14.47	12.35	17.70
659	719.98	680	584.6	655	13.80	14.58	14.61
660	715.9	679.0	583.8	665	13.59	16.20	13.17
662	706.3	671	584.6	675	15.35	16.48	14.11
664	697.9	656.3	596.8	685	15.83	17.08	15.16
666	690.0	651	610.0	700	16.28	17.61	15.46
668	684.4	649.6	588.9	720	16.83	18.14	15.62
670	680.6	650	580.2	740	17.36	18.44	15.82
680	679.0	661	574.6	750	17.58	18.42	15.94
700	683.5	653.4	568.0	760	17.83	18.40	16.07
710	686.2	666.0	566.3	770	18.05	18.21	16.26
720	692.7	659.3	565.1	780	18.16		16.38
740	702.2	666.0	562.0	790	18.48		16.52
760	707.0	669.7	564.0	800	18.87		16.08
780	710.5	669.0	564.5				
800	712.5	669.0	564.0				

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев. *Теплофиз. Выс. Темп.* **28, 1** (1990) 185.
2. М.-Р.М.Магомедов. *Приб. и техн. эксп-та.* **4** (2007) 431.
3. А.Я.Данцигер и др. *Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология, аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов.* Т 1-2. МП Книга, 2002.
4. А.Г.Лучанинов. *Пьезоэлектрический эффект в неполярных гетерогенных сегнетоэлектрических материалах.* Монография. Волгоград. 2002.

5. О.Ю.Кравченко, Л.А.Резниченко, Г.Г.Гаджиев, З.М.Омаров. *Неорганич. Мат.* **44, 10** (2008) 1265.
6. Г.Г.Гаджиев, З.М.Омаров, Х.Х.Абдуллаев, Л.А.Резниченко. *Сб. Тр. Межд. Конф. "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах"*. Махачкала, 2009.

МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬЮ И БЕЗОПАСНОСТЬЮ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИСТЕМ ХОЛОДОСНАБЖЕНИЯ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ХЛАДОНОСИТЕЛЕМ

Галкин М.Л., Генель Л.С., Кириллов В.В.

ООО «Спектропласт», Россия, 111123, г. Москва, 2-я Владимирская ул., д.11,

e-mail: info@splast.ru

Институт холода и биотехнологий Санкт-Петербургского университета ИТМО

Основным решением на современном этапе, позволяющим снизить объемы применения хладагентов (Монреальский и Киотский протоколы) является использование систем холодоснабжения (СХ) с вторичным контуром (ВК), в которых теплота отводится от охлаждаемого объекта к испарителю холодильной машины посредством рабочей жидкости – хладоносителя.

Например, для систем холодоснабжения непосредственного (трубного) кипения объем заправки аммиака составляет до 2кг на кВт холодопроизводительности, а для СХ с хладоносителем аналогичной холодопроизводительности объем заправки аммиака снижается до величины менее 200г на кВт.

Анализ влияния хладоносителей, конструкционных материалов ВКСХ и производных продуктов их взаимодействия на изменение энергоэффективности СХ в процессе эксплуатации удобно производить по средней стоимости удельных затрат на отведение СХ с ВК теплоты (S) с учетом изменения эффективности теплопереноса в СХ с ВК [1]:

$$S(t) = \frac{\sum_{t=1}^i S(P_k, P_n, M_r, M_c, M_p)}{\sum_{t=1}^i P_{квт}}, \quad (1)$$

где t – период времени эксплуатации СХ с ВК, P_k – затраты на потребленную компрессорами СХ электроэнергию; P_n – затраты на потребленную циркуляционными насосами ВК электроэнергию; M_r – текущие затраты на восстановление свойств хладоносителя, СХ и ВК (например, в ООО «Спектропласт» норма естественной убыли для пропиленгликоля в закрытом ВК установлена 1 % в год); M_c – непредвиденные затраты, связанные с работой СХ с ВК (затраты на устранение аварийных ситуаций в ВК, задвижек, клапанов, определяются по статистическим данным с учетом проектных решений, длительности и интенсивности эксплуатации ВК); M_p – расходы на обслуживающий персонал: стоимость содержания рабочего места, заработная плата, орудия труда и другие (определяются по фактическим затратам).

Величина M_c в проектных расчетах принимается $M_c = \frac{g}{\tau}$, где g – проектная стоимость

СХ с ВК, а τ – проектный срок эксплуатации СХ с ВК. Как правило, $\tau \in [20 \div 30]$ лет. Изменение расчетной (проектной) M_c относительно фактической позволяет определить в определенной мере и надежность системы холодоснабжения.

Уравнение (1) позволяет определить энергоэффективность хладоносителя для проектных и реальных условий как функцию изменения фактических затрат на перенос теплоты относительно проектных. При этом для хладоносителя, имеющего свойства близкие к идеальным, справедливо уравнение:

$$\int_{t=0}^{\infty} S(t)dt = \lim_{t_1 \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n S_i(P, M) \cdot \Delta t_k, \quad (2)$$

где $\Delta t_k = \Delta t_i - \Delta t_{i-1}$.

Из анализа (1) нетрудно увидеть, что изменение состава и свойств хладоносителя в процессе эксплуатации СХ приводит к изменению теплофизических свойств, коррозии, в т.ч. биопоражению СХ, что в конечном итоге приводит к снижению холодопроизводительности СХ, т.е. к повышению затрат на перенос теплоты [1].

Экспериментальными исследованиями установлено, что изменение состава хладоносителя во времени носит сложный характер. В начальный момент времени в новой СХ содержание компонентов в составе хладоносителя можно описать формулой:

$$X_0 = C_A V_m + C_B V_m + C_Z V_m + C_D V_m, \quad (3)$$

где X_0 – исходный состав хладоносителя в начальный период, время эксплуатации $t = 0$; V_m – масса хладоносителя; C – концентрация веществ: A – молекула основного вещества; B – ингибитор коррозии; Z – примеси; D – присадки (пеногасящие, снижающие вязкость, комплексоны, стабилизаторы).

Из (1) ÷ (3) следует, что вероятный состав хладоносителя в любой момент времени t определяется по формуле:

$$X_t = X_0 \cdot K_{\text{риска}}(t) \cdot \Delta P : t, \quad (4)$$

где ΔP – вероятность изменения химического состава хладоносителя, является реализациями случайной величины, полученной методом Монте-Карло, t – время эксплуатации СХ с учетом регламентного обслуживания:

$$t = k_t (I - t_w / t_r), \quad (5)$$

где k_t – эмпирический коэффициент, t_w – время эксплуатации СХ с ВК, t_r – время эксплуатации СХ с момента последнего ремонта, $K_{\text{риска}}$ – функция локальных коэффициентов эффективности ($K_{\text{эфф}}$), стабильности ($K_{\text{стаб}}$) и опасности ($K_{\text{он}}$):

$$K_{\text{риска}}(t) = f(K_{\text{эфф}}(t), K_{\text{стаб}}(t), K_{\text{он}}(t)) \quad (6)$$

Риски каждого коэффициента оцениваются по соответствующим параметрам хладоносителя и их критическим значениям, оказывающим влияние на конкретном поле безопасности. Если $K_{\text{риска}} < 0,3$, эксплуатация ВКСХ безопасна, $0,3 \leq K_{\text{риска}} \leq 0,8$ – свидетельствует о необходимости проведения ремонтных работ ВКСХ и регенерации хладоносителя, при $K_{\text{риска}} > 0,8$ – эксплуатация СХ не рекомендуется в связи с высокой вероятностью аварии СХ.

Для снижения вероятности изменения химического состава хладоносителя, т.е. для выполнения условия $\Delta P \rightarrow 0$, достаточно проведения профилактических мероприятий:

- для снижения коррозионной активности хладоносителя рекомендуется применять комплекс ингибиторов коррозии и накипеобразования, выпускаемых ООО «Спектропласт» по ТУ 2422-014-11490846-07 «Концентраты добавок для хладоносителей на основе водного раствора пропиленгликоля» марки КПП-ПК;
- для корректировки свойств хладоносителя рекомендуется применять добавки, регулирующие рН, температуру начала кристаллизации, коррозионную активность и другие свойства хладоносителей;
- для заправки новых систем рекомендуется применять энергосберегающие низковязкие хладоносители серии ХНТ-НВ (ТУ 2422-011-11490846-07 «Хладоносителя на

основе пропиленгликоля с низкой вязкостью»). ХНТ-НВ разрешены Роспотребнадзором РФ к применению на территории СНГ в системах охлаждения, в т.ч. для пищевых производств.

Вязкость разработанных энергоэффективных хладоносителей ХНТ-НВ, как показали измерения, как минимум в два раза меньше, чем у базового хладоносителя (водного 54 %-го раствора пропиленгликоля) (таблица).

Другим перспективным направлением повышения энергоэффективности хладоносителя на основе пропиленгликоля являются электролитные водно-пропиленгликолевые хладоносители. Преимущества ВПГЭ по сравнению с водными растворами пропиленгликоля проявляются в том, что ВПГЭ имеют значительно более низкие температуры кристаллизации, вязкость ВПГЭ хладоносителей в 2,6-5 раз меньше вязкости водных растворов пропиленгликоля в отсутствие электролита (при одной и той же температуре), холодопроизводительность парокомпрессорной холодильной машины в интервале температур -5...-15 град. возрастает до 20%, холодильный коэффициент при этом увеличивается до 13% [2].

Таблица. Динамическая вязкость хладоносителей с температурой начала кристаллообразования минус 40 °С, мПа·с

Название хладоносителя	Динамическая вязкость при		
	-40 °С	-20 °С	0 °С
Пропиленгликоль, 54 %	950	110	23
ХНТ-НВ-40	190	43	10
ВПГЭ	130	18,3	4,0

Серийно выпускаемые хладоносители ХНТ-НВ и разработанные ВПГЭ обеспечивают снижение энергозатрат от 15 до 30%. Для ВПГЭ в настоящее время стоит вопрос проведения промышленных испытаний.

Для прогнозирования стабильности, эффективности и безопасности разработанного хладоносителя при длительной эксплуатации и обеспечения $K_{\text{риска}} \rightarrow 0$ (см. уравнение (3)) предприятиями холодильной отрасли широко применяется разработанный нами алгоритм контроля состава и свойств хладоносителей - мониторинг [3]. В ряде случаев мониторинг уже позволил на ранних стадиях выявить и устранить причину изменения состава и свойств хладоносителя, непосредственно влияющую на безопасность и энергоэффективность СХ.

Минимальная периодичность мониторинга хладоносителей определена опытным путем с учетом вероятности событий и составляет для систем объемом до 50 м³ не реже одного раза в год и свыше 50 м³ один раз в 6 месяцев. Мониторинг хладоносителя используют сегодня более 100 предприятий на территории РФ, в том числе ОАО «Казанский жировой комбинат» (г. Казань), ОАО «Московский комбинат шампанских вин» (г. Москва), ЗАО «МПБК «Очаково» (г. Москва, г. Краснодар, г. Пенза) и др.

Важным и актуальным вопросом является восстановление энергоэффективности действующего хладоносителя и СХ. Разработаны технологии регенерации как без остановки, так и по методу кратковременной остановки системы холодоснабжения, предполагающей слив хладоносителя в резервные емкости и введение в хладоноситель коагулянтов для удаления продуктов коррозии и др. примесей. Разработанная технология внедрена на ООО «ОПХ» филиал «Шихан» при регенерации 200 м³ хладоносителя (рис.).

Таким образом, применение трех инструментов: 1) выбор толерантных друг к другу хладоносителей и материалов ВКСХ; 2) корректировка состава и свойств хладоносителя по результатам мониторинга и биомониторинга с применением разработанных концентратов; 3) регенерация хладоносителя и очистка ВКСХ, - позволяет обеспечить длительный

прогнозируемый срок эффективной и безопасной работы СХ с ВК и хладоносителя, в том числе на действующих предприятиях.



а б
Рис. Фотография хладоносителя до регенерации (а)
и после регенерации (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.С.Генель, М.Л. Галкин. *Холодильная техника*. **2** (2009) 48.
2. В.В.Кириллов, Е.Д. Герасимов. *Холодильная техника*. **12** (2008) 40.
3. М.Л. Галкин. *Энергобезопасность и энергосбережение*. **2** (2009) 14.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

Джаппаров Т.А-Г., Базаев А.Р.

*ФГБУН Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, 367030, Россия,
e-mail: Timur507@mail.ru*

Алифатические спирты (метанол, этанол и др.) и их смеси с водой в различных агрегатных состояниях являются эффективными тепло - и хладоносителями (рабочими веществами) в энергетических и холодильных установках и экологически чистыми растворителями (экстрагентами) в экстракционных технологиях. Одним из требований, предъявляемых к рабочим веществам и растворителям в этих процессах, является их термическая стабильность – постоянство химического состава и эксплуатационных свойств в течение длительного времени в диапазоне рабочих температур.

В научной литературе приводятся противоречивые результаты исследований термического разложения молекул чистых и растворенных в воде алифатических спиртов разными авторами [1-6] и поэтому они нуждаются в уточнении.

В данной работе методом определения изотермического роста давления в закрытой системе (пьезометре постоянного объема) [7] получены значения температуры начала T_n термического разложения алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) в их смесях с водой в зависимости от состава.

Установлено, что минимальное значение температуры начала разложения T_n молекул спиртов зависит от их структуры, концентрации и длительности воздействия температуры t . Значение T_n получено путем определения излома зависимости давления p от температуры T в

диапазоне $T < T_k$ и $T > T_k$ при длительности поддержания температуры опыта $\tau = 48$ часов. Первые три члена гомологического ряда алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол) стабильны при температурах до их критических температур, а молекулы 1-бутанола начинают разлагаться при докритической температуре (таблица 1, рис.1).

Таблица 1. Температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах

Концентрация спирта, мол. доли	Вода – метанол	Вода – этанол	Вода – 1-пропанол	Вода – 1-бутанол
1	518.15	528.15	543.15	558.15
0.8	523.15	533.15	548.15	563.15
0.5	533.15	543.15	558.15	573.15
0.2	548.15	558.15	573.15	588.15

При $T > T_n$ оценена скорость термического разложения по величине изотермического роста давления Δp за промежуток времени $\Delta \tau$, т.е. $(\Delta p / \Delta \tau)_T$. Показано, что $(\Delta p / \Delta \tau)_T$ убывает в гомологическом ряду с ростом числа атомов углерода C и растет с ростом температуры T и концентрации спирта x (рис.2).

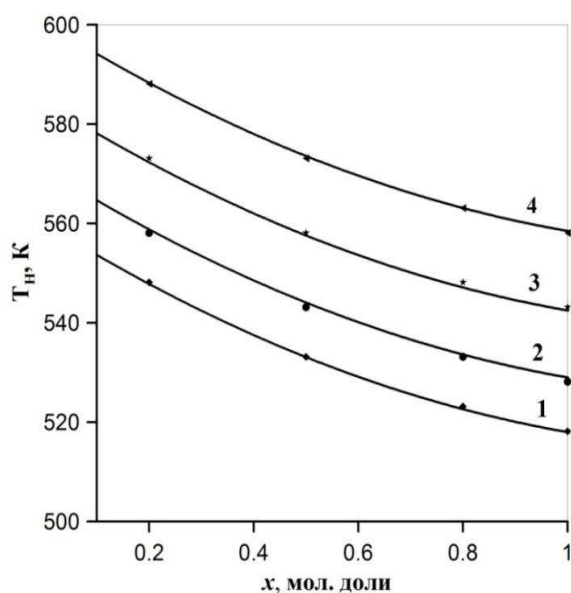


Рис.1. Зависимость T_n спиртов от состава смесей: вода–метанол (1); вода–этанол (2); вода–1-пропанол (3); вода–1-бутанол (4)

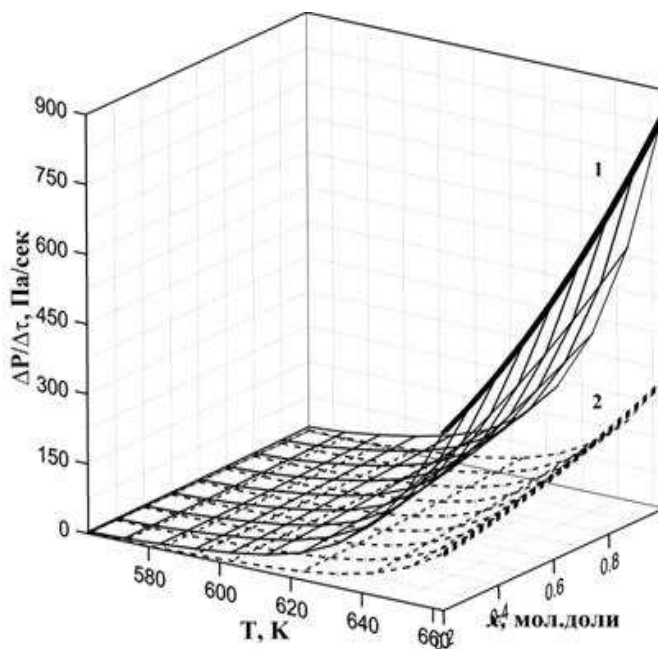


Рис.2. Зависимость величины $\Delta P / \Delta \tau$ от T и x : вода–метанол (1); вода–1-пропанол (2)

Оценены изотермические изменения термических коэффициентов (изотермический коэффициент сжимаемости k_T , коэффициент объемного расширения α и термический коэффициент давления β) и основных термодинамических свойств (C_v , C_p , H , S , U , F , G), а также величины кинетических параметров (константа скорости k , энергия активации E , предэкспоненциальный множитель A) исследованных смесей в диапазоне температур 583.15–663.15 К в процессе термического разложения спиртов.

Уменьшение величины κ_T с ростом температуры опыта T и длительности ее поддержания τ (рис.3) можно объяснить увеличением плотности числа частиц в процессе разложения молекул этанола. Как видно из рис.4, величина β практически не зависит от T , но заметно растет в процессе разложения.

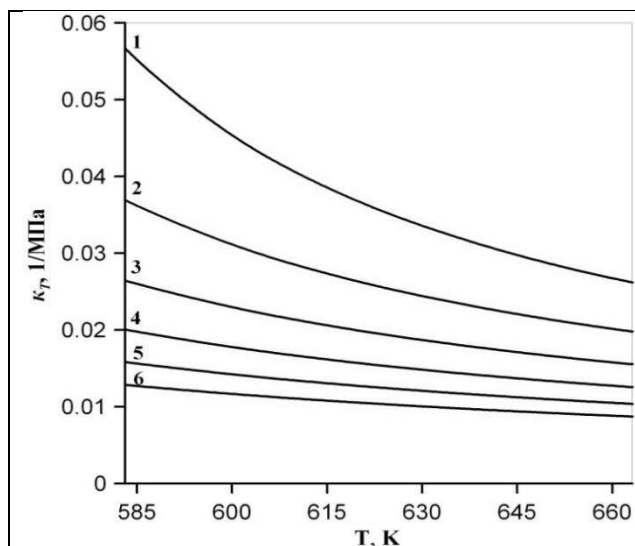


Рис. 3. Зависимость величины κ_T от T смеси вода–этанол состава $x=0,5$ мол. моли за время τ : 1-в начале отчета; 2-6 - через 1, 2, 3, 4, 5 часов соответственно

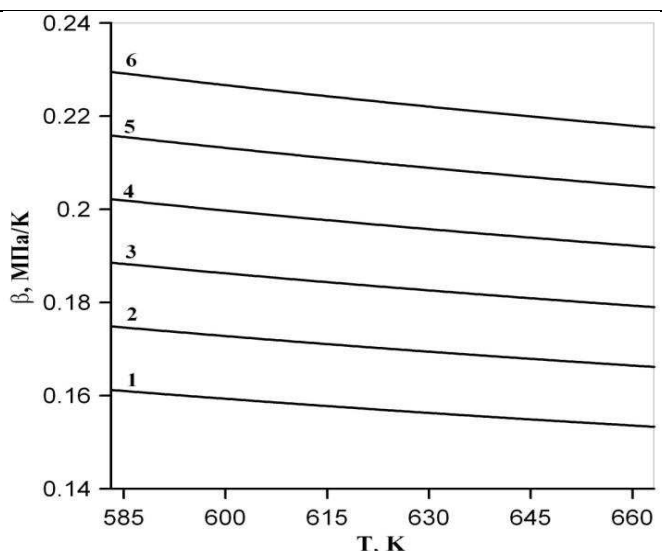


Рис.4. Зависимость величины β от T смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.моли для промежутков времени τ : 1-в начале отчета; 2-6 - через 1, 2, 3, 4, 5 часов соответственно

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Е. Никитин. *Теплофизика высоких температур*. **36** (1998) 322.
2. Д.Д.Калафати, Д.С.Рассказов, Е.К. Петров. *Теплоэнергетика*. **14** (1967) 77.
3. G. C.Straty, A.M.Palavra, T.J. Bruno. *Int. J. of Thermophysics*. **5** (1986) 1077.
4. H.Walter, A.David, J. Steven. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **219** (2005) 367.
5. D.Aronowitz, D.W.Naegeli, I. J. Glassman. *Phys. Chem*. **81** (1977) 2555.
6. Li.Juan, A.Kazakov, F.L. Dryer. *Int. J. of Chemical Kinetics*. **33** (2001) 859.
7. Т.А.Джаппаров, А.Р. Базаев. *Теплофизика и аэромеханика*. **19** (6) (2012) 793.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ЕДИНОЙ АВТОРИЗАЦИИ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

Тарасенко И.Д.¹, Дударев В.А.²

¹Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: berkut257@gmail.com

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 49, e-mail: vic@imet.ac.ru

На сегодняшний день глобальная сеть Интернет включает в себя более семисот миллионов сайтов [1]. И практически каждый сайт имеет свою систему авторизованного доступа. Зачастую, такой подход вынуждает нас хранить в уме обилие самых разных логинов

и паролей. А чем больше имен и паролей должны запомнить пользователи, тем выше шанс утери или кражи данных. Решением проблемы хаоса учетных данных является технология SSO (SingleSing-On). SSO – технология доступа к различным Интернет-ресурсам посредством единой процедуры аутентификации. Такой подход позволяет пользователю свести множество своих учетных данных в разных системах к единому профилю и экономит время пользователя за счет отсутствия необходимости повторных регистраций. Из недостатков SSO следует выделить возрастающую важность единого профиля в контексте информационной безопасности, так как при успешной атаке на профиль злоумышленник получает доступ сразу ко всем данным, ассоциированным с профилем SSO и всем информационным ресурсам, доступ к которым осуществляется с использованием этого профиля. Таким образом, при создании единого входа требуется уделять повышенное внимание к защите учетных данных пользователя.

Разработка информационной системы (ИС) “с нуля” может представляться оправданной лишь в том случае, если имеется ярко выраженная специфика предметной области, затрудняющая или делающая нецелесообразным использование стандартных программных подсистем. Большинство современных информационных систем строятся на базе существующих программных платформ. К ним относятся: операционные системы, системы управления базами данных и другое программное обеспечение. Правильный выбор технологической платформы приведет к минимизации издержек при создании информационной системы и повышению экономической эффективности [2].

Нами было принято решение применить технологию единого входа в Web-приложения информационных систем по свойствам неорганических веществ и материалов, разработанных в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН).

Для создания единого профиля пользователя для доступа к материаловедческим ИС нами была разработана реляционная структура данных в MicrosoftSQLServer (рис. 1). База данных содержит подробную информацию о пользователе и его роде деятельности. Эта информация необходима для проведения в дальнейшем статистических исследований поведения пользователей в разрезе различных фокус-групп.

На основе разработанной реляционной структуры данных создана ИС единой авторизации, поддерживающая русскоязычный и англоязычный пользовательский интерфейс. ИС доступна по адресу <http://sso.imet-db.ru/> и в настоящий момент используется для авторизации пользователей ИС по ширине запрещенной зоны неорганических веществ “Bandgap”. Важно отметить, что основной задачей, решенной при создании единой ИС авторизации, являлась организация AJAX-запросов к серверу ИС авторизации, совмещенная с передачей значений cookie между разными доменами, которая в силу безопасности запрещена. В результате анализа способов решения данной проблемы был выбран относительно недавно появившийся механизм Cross-originresourcesharing (CORS) [3]. CORS–технология, позволяющая клиентскому сценарию JavaScript на Web-странице совершить запрос к домену, отличному от того, с которого эта Web-страница была получена.

По мере использования система единой авторизации будет нами развиваться и дорабатываться. В ближайшем будущем планируется подключение других ИС по свойствам неорганических веществ и материалов, разработанных в ИМЕТ РАН, к которым будет открыт свободный доступ. Таким образом, разработанная система авторизации станет единым центром хранения и обработки информации о пользователях ИС по свойствам неорганических веществ и материалов ИМЕТ РАН.

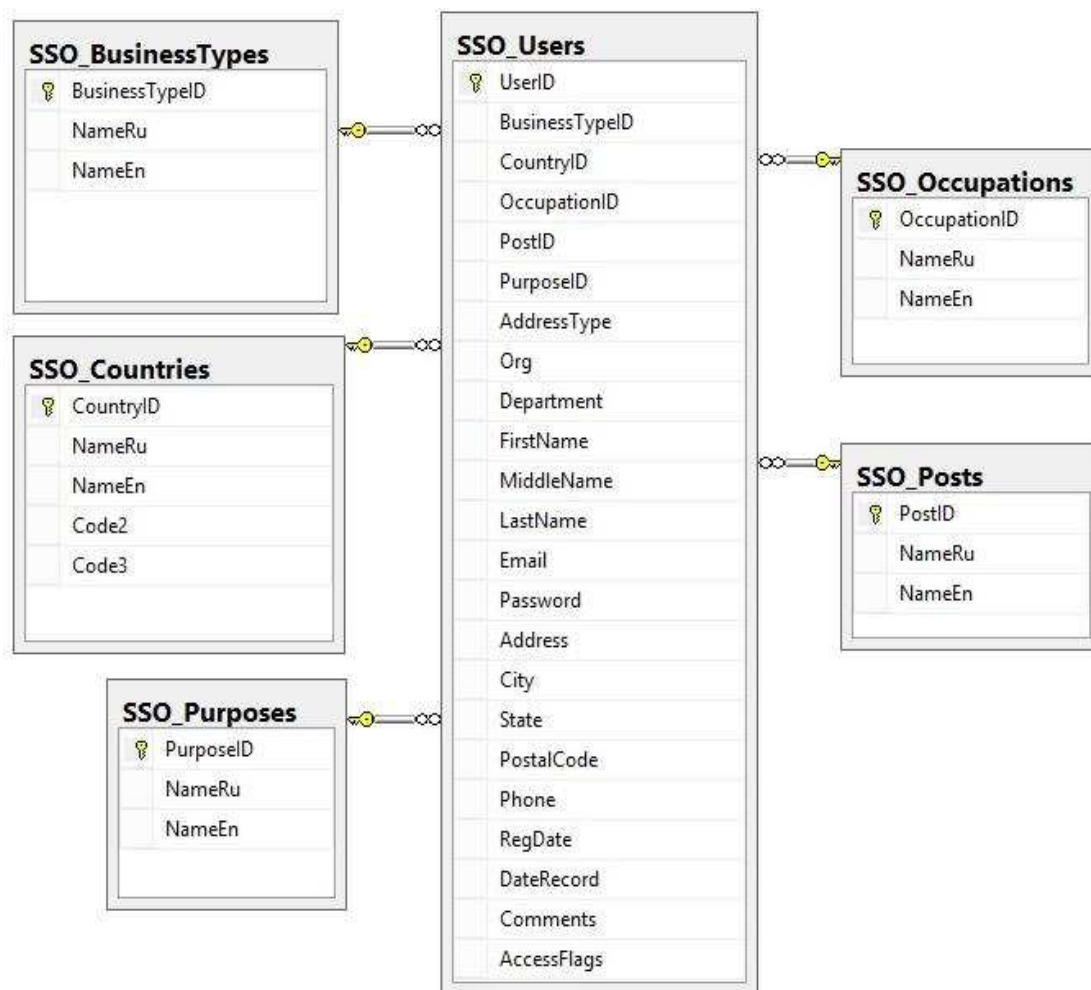


Рис. 1. Реляционная структура профиля пользователя ИС единой авторизации

ЛИТЕРАТУРА

1. Информация с сайта Cybersecurity. *Netcraft: количество сайтов в сети достигло 739 млн*, 5 сентября 2013. Доступно по ссылке <http://cybersecurity.ru/net/180795.html>
2. В.В. Липаев. *Технико-экономическое обоснование проектов сложных программных средств*. Синтег, М., 2004.
3. Информация с сайта W3C. *Спецификация Cross-OriginResourceSharing*, 16 января 2014. Доступно по ссылке <http://www.w3.org/TR/cors/>

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ ИОДИДОВ ЛАНТАНОИДОВ

Сергеев Д.Н., Дунаев А.М., Иванов Д.А., Киселев А.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, e-mail:
sergeev-isuct@yandex.ru

Химия лантаноидов и их соединений является одним из перспективных направлений развития таких областей, как атомная, металлургическая, химическая, стекольная, керамическая промышленность, возобновляемые источники энергии, катализаторы, люминесцентные и магнитные материалы. Среди лантаноидов (Ln) есть группа элементов

Sm, Eu, Tm, Yb, которые могут находиться в двух(II)- и трехвалентном(III) состоянии, что существенно выделяет их свойства на фоне других Ln(III). Целью этой работы является определение энергий связи в молекулах и ионах иодидов Sm, Eu, Tm, Yb для развития теории химической связи в соединениях $4f$ – элементов.

Эксперименты проводились на масс-спектрометре МИ1201, модернизированном и автоматизированном для высокотемпературных исследований [1]. Исследование ди- и трииодидов лантаноидов было осложнено протеканием реакций диспропорционирования LnI_2 :



и разложения LnI_3 :

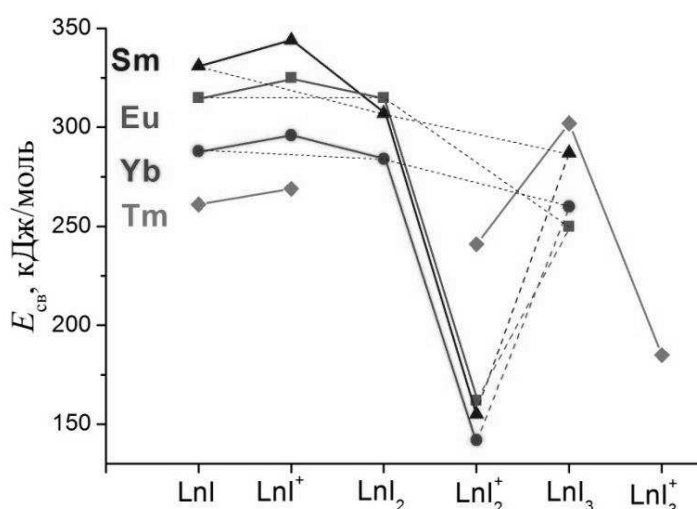


Рис. 1. Зависимости средней энергии связи от типа молекул и ионов иодидов лантаноидов

Впервые установлено, что трииодиды Sm и Yb разлагаются при температурах менее 900 К, что приводит к инконгруэнтному характеру испарения на начальной стадии и образованию диидидов в конденсированной фазе. Испарение TmI_3 при температурах ниже 1000 К можно считать конгруэнтным.

Диидиды Sm, Eu и Yb не подвержены диспропорционированию, в отличие от TmI_2 , который диспропорционирует при высоких температурах на Tm и TmI_3 при этом в паре преобладают молекулы TmI_3 . Для определения энергий связи в молекулах LnI_2 , LnI_3 и ионах $\text{LnI}^+\text{LnI}_2^+$, LnI_3^+ использована предложенная нами методика, которая основана на получении функций эффективности ионизации и определении энергий появления ионов методом экстраполированных разностей. С использованием методики измерения ионных токов при низкой энергии ионизирующих электронов (для исключения диссоциативной ионизацию молекул) рассчитаны энтальпии реакций по третьему закону термодинамики:



на основе которых определены энтальпии образования молекул EuI , SmI и YbI . Измеримые количества участников реакции (3) были получены при исследовании систем Ba-Ln-BaI₂-LnI₂. Полученные результаты представлены на рисунке в виде зависимости средней энергии связи от типа молекул и ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-6762.2013.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31021_мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Д.Н., Иванов Д.А., Дунаев А.М., Головкина Ю.А., Гусев Г.И. *Приборы и техника эксперимента*. **1**(2014) 139.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ВОДА + ФОРМАМИД В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

Егоров Г.И., Макаров Д.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Россия,
Иваново, ул. Академическая, д. 1.*

E-mail: gie@isc-ras.ru

Характеристики изменения свойств жидкофазной системы в широких интервалах температуры и давления дают важную информацию о взаимодействии компонентов в смеси. Присутствие хотя бы у одного растворителя развитой сетки водородных связей, свойства такой смеси будут изменяться по-особенному. Именно наличие сетки Н-связей у воды является причиной того, что повышение давления и температуры оказывают воздействие на структуру воды в одинаковом направлении, в отличие от других растворителей, сдвигая структурное равновесие в сторону более компактного состояния, к уменьшению количества упорядоченных молекул и сильных водородных связей.

Форма́мид (ФА) относится к полярным апротонным растворителям и находит широкое применение в современных технологиях. ФА имеет высокую диэлектрическую постоянную ($\epsilon_{298} = 109.5$) и способен растворять многие электролиты. В жидкой фазе молекулы формамида образуют Н-связанные цепочки, тогда как кристалл ФА образован кольцевыми димерами.

На основе экспериментально измеренных плотностей ρ при атмосферном давлении и коэффициентов сжимаемости $k = (v_0 - v)/v_0$ рассчитаны коэффициенты изотермической сжимаемости K_T , коэффициенты объемного термического расширения α , изохорные термические коэффициенты давления β , внутреннее давление p_{int} , избыточные V^E и кажущиеся $V_{\phi,i}$ мольные объемы, парциальные мольные объемы \bar{V}_i , включая предельные значения \bar{V}_i^∞ , избыточные мольные энергии Гиббса $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$, избыточные мольные энтальпии $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$ и избыточные мольные энтропии $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$ в интервале температур 278.15-323.15 К и давлений 1-1000 бар. Также рассчитаны энтальпии смешения H^E воды и формамида при повышенном давлении.

Погрешность в измерении ρ и k составляла 5×10^{-5} г/см³ и 1×10^{-4} , соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-97525 р_центр_а, гранта Президента МК - 1288.2013.3.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Габитов И.Р., Накипов Р.Р., Зарипов З.И.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420097, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68

В процессах пищевой и химической промышленности широко используются растительные масла и смеси жирных кислот. Для расчета и проектирования технологического оборудования необходимо знание теплофизических свойств (коэффициенты теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости β_T , изобарной теплоемкости C_p и температуропроводности α) в широкой области изменения параметров.

С этой целью были выполнены исследования α_p рапсового и пальмового масла в интервале изменения температуры от 298 К до 508 К и давлениях до 50 МПа на установке реализующей метод теплопроводящего калориметра с автоматическим сбором и обработкой информации [1].

Результаты контрольных измерений α_p , β_T н-гексана показали хорошее согласование с литературными данными [2].

Экспериментальные данные по $\alpha_p = f(p, T)$, полученные в широкой области изменения параметров состояния, позволяют дать оценку особенностям изменения α_p от температуры, давления и состава масел.

С повышением давления во всем интервале изменения температур α_p уменьшаются. Следует отметить, что характерным для исследованных масел является пересечение изотерм α_p , причём точка пересечения изотерм сдвигается в область более низких давлений с увеличением молекулярной массы. Изменение коэффициента теплового расширения в зависимости от температуры носит различный характер. До давления, соответствующего точке пересечения изотерм, с увеличением температуры α_p увеличивается, далее – уменьшается.

Получены обобщённые зависимости, рекомендованы уравнения, позволяющие рассчитать термодинамические свойства (плотность, теплоёмкость, изотермическую сжимаемость β_T , внутреннее давление) исследуемых масел в зависимости от изменения параметров состояния. Рассчитанные значения плотности пальмового и рапсового масел и сравнения полученных данных при атмосферном давлении с данными других авторов [3,4,5] показали отклонение в пределах 2%, обусловленное различным составом исследованных масел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. I. Zaripov, S. A. Burtsev, S. A. Bulaev, and G. Kh. Mukhamedzyanov. *J. Phys. Chem.* **5** (2004) 697.
 2. S.L. Randzio, J.R. Golier, D.J. Eatough, E.A. Lewis, L.D. Hansen. *Thermophys.* **15**, **3** (1994) 416.
 3. R.E. Timms. *JAOCs.* **62**, **2** (1985) 241.
 4. J.N. Coupland. *JAOCs.* **74**, **12** (1997) 1559.
 5. G.M. Acosta, R.L. Smith Jr., K. Arai. *J. Chem. Eng. Data.* **41** (1996) 961.
-

ТЕПЛОЁМКОСТЬ СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАС И СПИРТОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В СУБ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Габитов И.Р., Накипов Р.Р., Габитов Р.Р., Усманов Р.А., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420097, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68

Многочисленные исследования в области возобновляемых источников энергии посвящены получению биологических видов топлива, одним из которых, альтернативой нефтяному, является биодизельное топливо (биодизель). В основном в мире биодизель производится посредством осуществления реакции каталитической трансэтерификации. С развитием сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) появилась возможность производства этого вида топлива трансэтерификацией растительных масел и жиров в средах сверхкритического метанола или этанола без использования катализаторов [1]. Проектирование и расчет процессов и аппаратов для реализации сверхкритических флюидных технологий возможен при наличии надежных теплофизических свойств смесей компонентов, участвующих в данной реакции - растительного масла и спирта. Как известно, одним из важнейших теплофизических свойств веществ является теплоемкость, знание которой необходимо при исследовании тепловых процессов. Данная работа является продолжением ранее выполненных работ [2–4], где рассматривались смеси с высокими молярными соотношениями спирта к маслу (123:1 и 192:1), и посвящена экспериментальным исследованиям теплоёмкости смесей рапсового масла и, находящихся в суб и сверхкритических флюидных условиях, при более низких молярных соотношениях. Выбор данных соотношений определялся тем, что они близки к соотношениям применяемым в процессе получения биодизельного топлива [5,6].

Исследования теплоемкости и тепловых эффектов смесей рапсового масла с этиловым и бутиловым спиртами в интервале температур 50–350°C и давлений 10–30 МПа и различных соотношениях масла – спирт были проведены на экспериментальной установке, созданной на базе сканирующего калориметра ИТС-400, конструкция основных узлов которой подробно описаны в [2–4]. Расчетная формула метода измерения и методика изложены в [2].

На экспериментальной установке были исследованы теплоемкости смесей рапсового масла с этиловым и бутиловым спиртами при различных соотношениях масла и спирта и способов приготовления смеси.

Получены новые экспериментальные данные по теплоемкости бинарных смесей растительного масла и спиртов в суб и сверхкритических флюидных условиях. Характер изменения теплоемкости смесей идентичен аналогичным зависимостям C_p органических соединений: с повышением температуры теплоемкость растет, с увеличением содержания масла уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А. Газизов, Р.А. Усманов, Ш.А. Бикташев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов. *Вестник Казан. технолог. ун-та.* **2** (2010) 221.
2. R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, Sh.A. Biktashev, F.N. Shamsetdinov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, R.A. Gazizov, R.S. Yarullin and I.A. Yakushev. *Russian Journal of Physical Chemistry B.* **5, 8** (2011) 1216
3. Ф.Н. Шамсетдинов, З.И. Зарипов. *Вестник Казан. технол. ун-та.* **6** (2011) 105
4. F.N. Shamsetdinov, Z.I. Zaripov and al. *Monograph. Liquid fuels: types, properties and production (chapter 3): Nova Science Publishers, NY, 2012.*
5. Saka S., Kusdiana D. *Fuel.* **80, 2** (2001) 225.

6. Kusdiana D., Saka S. *5th International Biomass Conference of the Americas*, Orland, FL, USA, 2001.

ЭНТАЛЬПИЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ ЭЛЕКТРОЛИТ - РАСТВОРИТЕЛЬ

Ивашкевич А.Н.

ГАОУ ВПО «Московский государственный областной социально-гуманитарный институт», Московская область, г. Коломна, ул. Зеленая, д. 30.

E-mail: chimecol@mail.ru

Зависимость электропроводности растворов от температуры в случае систем, электропроводность которых обусловлена кислотно-основным взаимодействием компонентов, рассмотрена М. И. Усановичем [1]. Характер изменения энтальпии активации ΔH процессов переноса таких систем определяется изменением концентрации образующегося электролитного соединения: с повышением температуры величина удельной электропроводности (κ), исправленной на вязкость (η), уменьшается вследствие термического распада соединения, поэтому температурный коэффициент ($\kappa\eta$) таких систем всегда отрицателен.

По имеющимся экспериментальным данным величина $\kappa\eta$ для растворов и расплавов электролитов с ростом температуры обычно также уменьшается.

Изменение температурного коэффициента $\kappa\eta$ систем типа электролит-растворитель еще не было предметом специального анализа в научной литературе.

В работе представлены результаты исследования температурной зависимости (от 20 до 120 °С) электропроводности и вязкости растворов бромидов тетра-н-бутиламония (БТБА) в растворителях различной природы (бензол, хлороформ, пиридин, ацетонитрил, нитрометан, диметилсульфоксид, вода) в широкой области концентраций (до расплава соли) и анализ этих результатов на основе разрабатываемой нами физико-химической теории электропроводности [2-5].

Выявлены три вида кривых зависимости величин энтальпий активации удельной электропроводности (ΔH_{κ}) и вязкости (ΔH_{η}) от состава (рис. 1). Во всех случаях, кроме системы с бензолом, величины ΔH_{η} больше ΔH_{κ} во всей области концентраций. Это характерно для всех ранее изученных растворов и расплавов солей. В системе БТБА-бензол наблюдается необычное соотношение между ΔH_{η} и ΔH_{κ} : в области концентраций от 0 до 75 мол.% соли ΔH_{κ} превышает ΔH_{η} , а при более высоких концентрациях БТБА соотношение становится типичным (ΔH_{η} больше ΔH_{κ}).

Величина удельной электропроводности, исправленной на вязкость, пропорциональна концентрации подвижных ионов в растворе и той составляющей подвижности ионов, которая определяется их размерами, строением и зарядом. Размер, строение и заряд ионов в достаточно широком интервале температур меняются, очевидно, мало, поэтому температурное изменение величины $\kappa\eta$ обусловлено, в основном, изменением концентрации ионов.

Показано, что зависимость концентрации ионов, образующихся в результате автосольватации электролита и взаимодействия его с растворителем от температуры определяется, главным образом, производными констант равновесия образования ионов по температуре.

Для любых равновесных процессов в растворе, как показано в работе [6]:

$$\ln K = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{b_0}{\varepsilon} + \frac{b_1}{\varepsilon T}, \quad (1)$$

где K - константа химического равновесия; a_0, a_1, b_0, b_1 - аппроксимационные коэффициенты. Дифференцируя это уравнение по температуре, получим:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \left[\frac{1}{T^2} \left(a_1 + \frac{b_1}{\varepsilon} \right) + \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dT} \left(b_0 + \frac{b_1}{T} \right) \right]. \quad (2)$$

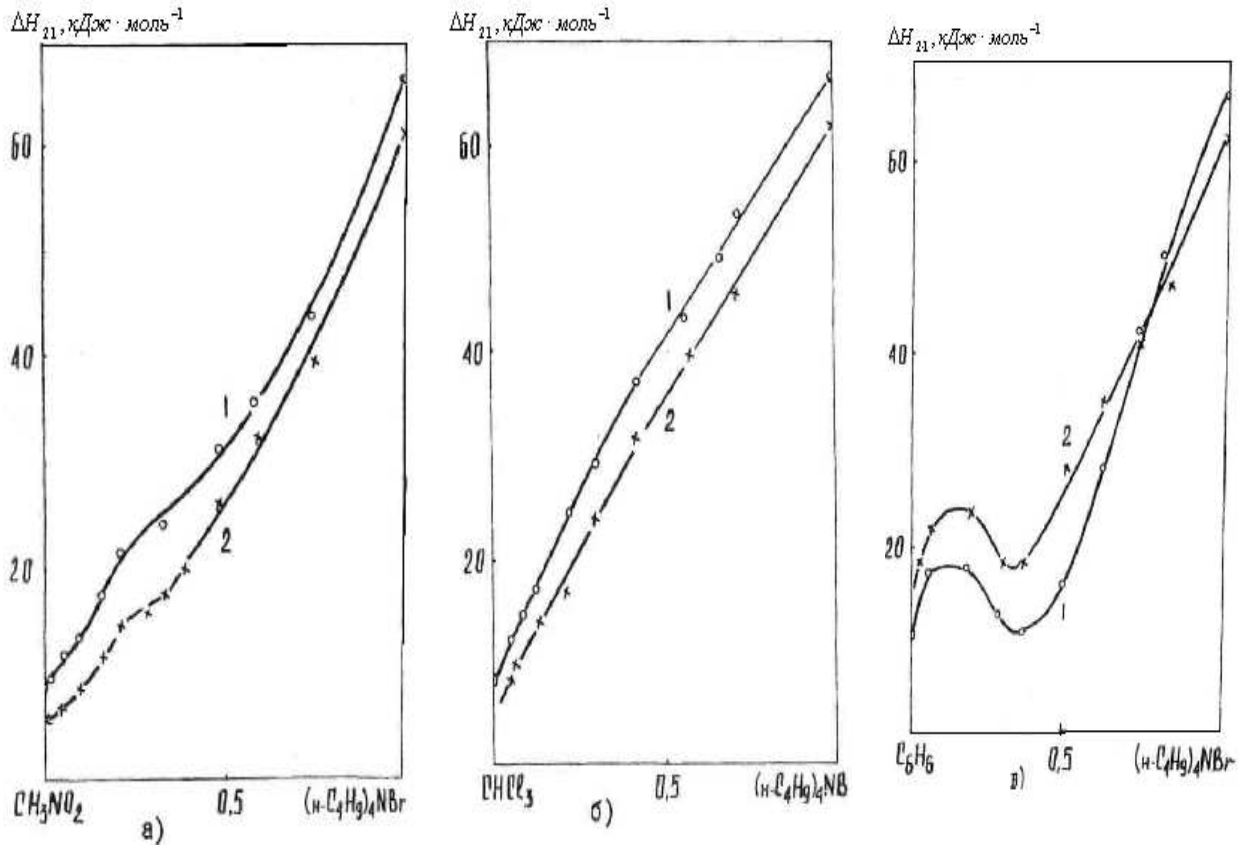


Рис. 1. Энтальпии активации вязкого течения (1) и электропроводности (2) систем БТБА - нитрометан (а), - хлороформ (б), - бензол (в)

Из уравнения (2) следует, что в зависимости от величин и знаков коэффициентов уравнения (2), температуры, диэлектрической проницаемости и ее производной по температуре, константа равновесия может с ростом температуры как уменьшаться, так и увеличиваться. Соответственно будут меняться концентрация ионов в растворе и величина $\alpha\eta$. То есть характер зависимости величины $\alpha\eta$ от температуры определяется зависимостью константы образования ионов от температуры.

Для случая, когда ионы в растворе образуются только в результате автосольватации электролита, используя метод Н. А. Измайлова [7], можно получить уравнение зависимости константы образования ионов от температуры в следующем виде:

$$\frac{d \ln K_{обр. j}}{dT} = \frac{d \ln K_{Д(е)}}{dT} - \frac{\sum U_{ион. j}}{RT^2} + \frac{\sum U_{мол. j}}{RT^2}, \quad (3)$$

где $\sum U_{ион. j}$ - энергия «сольватации» ионов молекулами электролита (энергия автосольватации ионов); $\sum U_{мол. j}$ - энергия автосольватации молекул электролита (энергия образования в

растворе нейтральных ассоциатов молекул электролита); $K_{д(в)}$ - константа диссоциации электролита в вакууме .

Из уравнения (3) видно, что если энергия образования нейтральных ассоциатов электролита больше или равна энергии автосольватации ионов, то производная $\ln K_{обр,j}$ по температуре будет положительной (поскольку производная термической константы диссоциации электролита в вакууме $K_{д(в)}$ всегда величина положительная). Соответственно, величина $\alpha\eta$ в этом случае с ростом температуры должна возрастать. Такой случай, очевидно, может реализоваться только в средах с низкой диэлектрической проницаемостью растворителя, когда электролит сильно ассоциирован в нейтральные агрегаты.

В бензольных растворах БТБА в области концентрации до 75 мол.% соли реализуется этот случай: производная $\alpha\eta$ по температуре положительная (ΔH_{α} больше ΔH_{η}). При более высокой концентрации соли суммарная энергия автосольватации ионов начинает превышать энергию образования нейтральных ассоциатов, поскольку в этой области концентрации, близкой к расплаву соли, вклад в образование ионов в большей степени вносит классический механизм диссоциации молекул электролита и температурный коэффициент $\alpha\eta$ становится отрицательным (как в расплаве соли).

Для этого случая электролитической диссоциации ($AK \leftrightarrow K^+ + A^-$) Ч. Краус показал, на основе анализа уравнения Бьеррума и экспериментальных данных [7], что $K_{дсолей}$ должна увеличиваться с ростом температуры в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью ($ДП < 10$), и уменьшаться в растворителях с высоким значением ДП. В настоящее время эти выводы получили более обоснованное экспериментальное подтверждение, особенно при использовании смешанных растворителей.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ систем БТБА -растворитель по разработанной нами методике позволяет заключить, что процессы переноса в растворах и их зависимость от состава и температуры определяются ассоциативными равновесиями (автосольватация соли и взаимодействие её с растворителем), и диссоциацией молекул БТБА, а так же физическими (вязкость, мольный объем, диэлектрическая проницаемость) и донорно-акцепторными свойствами растворителей.

Электропроводность бензольных растворов БТБА при концентрациях больше 1 мол.% обусловлена одним процессом автосольватации соли (число автосольватации равно 6), тогда как в растворах с хлороформом, пиридином, ацетонитрилом, нитрометаном, диметилсульфоксидом, водой, помимо автосольватации, электропроводность определяется также образованием и электролитической диссоциацией по меньшей мере одного или двух соединений соли с растворителем состава 1:1 или 1:2.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И. Усанович. *Исследования в области теории растворов и теория кислот и оснований*. Наука, Алма-Ата, 1970.
2. А.Н. Ивашкевич. *Журн. физич. химии*. **59**, **8** (1985) 2048.
3. А.Н. Ивашкевич, В.П. Костынюк. *Электрохимия*. **23**, **7** (1987) 887.
4. А.Н. Ивашкевич. *Докл. науч. конф. «Химия – 2011. Физическая химия. Теория, эксперимент, практика»*. МГОСГИ, Коломна, 2011.
5. А.Н. Ивашкевич. *Актуальные проблемы и перспективы развития литиевых ХИТ: Материалы научно-практической конференции, посвященной 35-летию исследований литиевых источников тока в Казахстане и 75-летию их основателя Костынюка В.П.* Казак университеті, Алматы, 2012.
6. Ю.Я. Фиалков. *Растворитель как средство управление химическим процессом*. Химия, Ленинград, 1990.

7. Н.А. Измайлов. *Электрохимия растворов*. Химия, М., 1976.
8. С.А. Kraus. *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 129.

БАЗА ДАННЫХ «ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ»

Киселева Н.Н., Дударев В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, д. 49, e-mail: kis@imet.ac.ru

Разработана база данных (БД) *IRIC* - *Information Resources of Inorganic Chemistry*, содержащая информацию о компьютерных информационных ресурсах в области неорганической химии и материаловедения, которая доступна пользователям из глобальной сети Интернет (<http://iric.imet-db.ru>). БД содержит информацию об организациях-владельцах (название, страна, почтовый и электронный адреса, телефон и т.д.), ключевые слова, по которым возможен поиск, а также ссылки на публикации [1]. Рассмотрена структура БД и ее пользовательский интерфейс. В настоящее время БД содержит сведения о более 120 информационных системах. БД *IRIC* предназначена для навигации специалистов в море информационных ресурсов в вышеуказанных предметных областях, а также для статистического анализа и выявления основных тенденций развития предметной области. БД *IRIC* имеет две версии – русскоязычную и англоязычную.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Киселева, В.А. Дударев. *Информационные технологии*. **12** (2010) 63.

ИНТЕГРИРОВАННАЯ СИСТЕМА БАЗ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Киселева Н.Н., Дударев В.А., Столяренко А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, д. 49, e-mail: kis@imet.ac.ru

Интегрированная система (ИС) баз данных (БД) по свойствам неорганических веществ и материалов объединяет БД, разработанные в ИМЕТ РАН [1]: по фазовым диаграммам полупроводниковых систем ("Диаграмма"), по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейнооптических веществ ("Кристалл"), по ширине запрещенной зоны неорганических веществ («Bandgap»), БД по свойствам неорганических соединений («Фазы») и БД по свойствам химических элементов («Elements»), а также БД "AtomWork" по свойствам неорганических веществ, разработанную в NIMS (National Institute for Materials Science Technology – Национальный институт материаловедения, Япония). Для интеграции БД используется SOA (сервисно-ориентированная архитектура), базирующая на применении Web-сервисов для обеспечения взаимодействия между

гетерогенными информационными системами. Для поиска релевантной информации в контексте информационных систем используется специально разработанная метабаза, описывающая содержимое интегрируемых БД в терминах формализованной иерархии понятий, присущих неорганической химии и материаловедению. ИС доступна для зарегистрированных пользователей по адресу: <http://www.imet-db.ru>.

Разработанная интегрированная система БД предназначена для информационного обслуживания специалистов и для компьютерного конструирования неорганических соединений, для чего была разработана специальная информационно-аналитическая система (ИАС) [2]. Последняя, помимо интегрированной системы БД и подсистемы анализа информации и прогнозирования, объединяющей комплекс программ распознавания образов по прецедентам, включает базу найденных закономерностей (база знаний) и базу полученных прогнозов возможности образования и свойств еще не полученных неорганических соединений.

Информационно-аналитическая система позволяет решить две важные задачи. Во-первых, она частично автоматизирует анализ огромной экспериментальной информации, накопленной химией, что позволяет найти закономерности в данных, которые применяются для конструирования новых соединений с заданными свойствами, причем на этапе прогнозирования еще не полученных фаз используются только значения параметров компонентов. Во-вторых, она расширяет возможности традиционных БД по свойствам веществ и материалов, предоставляя пользователю не только информацию об уже исследованных веществах, но и прогнозы для еще не изученных соединений и оценку их свойств. Существенным преимуществом разработанной ИАС является то, что она имеет доступ из сети Интернет (<http://ias.imet-db.ru>). С помощью ИАС удалось получить прогноз еще не полученных неорганических соединений и оценить некоторые их свойства. Экспериментальная проверка показала, что средняя точность полученных прогнозов превышает 80 % [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Киселева, В.А. Дударев, В.С. Земсков. *Успехи химии*. **79** (2010) 162.
2. N.N. Kiselyova, A.V. Stolyarenko, V.V. Ryazanov, O.V. Senko, A.A. Dokukin, V.V. Podbel'skii. *PatternRecognitionandImageAnalysis*. **21** (2011) 88.
3. Н.Н. Киселева *Компьютерное конструирование неорганических соединений. Использование баз данных и методов искусственного интеллекта*. Наука, Москва, 2005.

РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Крашанинин В.А.

*Институт металлургии УрО РАН,
Россия, 620016, г.Екатеринбург, ул.Амундсена, 101.
E-mail: krash_55@mail.ru*

Изучение металлических систем всегда привлекало исследователей, как с теоретической, так и с чисто практической точки зрения. При этом следует подчеркнуть особую важность изучения многокомпонентных систем, которые чаще используются в технике, нежели чистые вещества. Поэтому одной из важнейших задач физики конденсированного состояния является прогнозирование свойств материалов. Прогнозирование термодинамических свойств

металлических расплавов позволяет описать поведение той или иной системы в условиях непригодных для эксперимента, например, повышенная реакционная способность элементов, дорогостоящее оборудование, высокие температуры и т.д. Целью работы является разработка методов прогнозирования термодинамических свойств металлических расплавов простых металлов в жидком состоянии при высоких температурах.

Широкое распространение для расчета физических свойств металлов и их сплавов получил метод псевдопотенциала, как модельного, так и первопринципного [1-3]. Это обусловлено тем, что в нем уравнение Шредингера с истинным кристаллическим потенциалом заменяется на уравнение Шредингера с псевдопотенциалом, который оказывается малой величиной. Это позволяет использовать различные теории при проведении расчетов.

В методе модельного псевдопотенциала в качестве псевдопотенциала выбирается из каких-либо физических соображений некоторый потенциал, включающий в себя подгоночные параметры. Модельный псевдопотенциал более прост в применении, требует при своем использовании меньших затрат машинного времени и во многих случаях позволяет получать достаточно хорошие количественные результаты. Численные значения параметров определяются способом подгонки под экспериментальные данные. Определенный таким образом модельный псевдопотенциал можно затем использовать для расчета других физических свойств. При этом, чем ближе по своему физическому смыслу находится рассчитываемое свойство к свойству, по которому производилась подгонка параметров, тем точнее получаются результаты расчетов. Таким образом, получается, что для расчета свойств разных классов приходится использовать различные псевдопотенциалы. Такой подход оправдывает себя при расчетах свойств чистых металлов, но при переходе к многокомпонентным системам возникают большие трудности в согласовании параметров разных компонентов и нахождения их зависимости от концентрации.

Метод псевдопотенциала из первых принципов [4] показал хорошие результаты при расчете термодинамических свойств чистых простых металлов в твердом состоянии [6-9], а также в жидком [10-12]. Суть метода состоит в решении уравнения Шредингера и получении значений энергии связи системы, которая используется для расчета свободной энергии, которая, в свою очередь, позволяет просчитать по известным уравнениям основные термодинамические свойства системы. Преимущество метода в том, что в отличие от модельного псевдопотенциала, он не содержит подгоночных параметров, и все расчеты проводятся с учетом фундаментальных постоянных.

Известно [13], что точными преобразованиями истинное уравнение Шредингера можно привести к виду, в котором вместо истинного потенциала присутствует псевдопотенциал, а собственные значения псевдоволнового уравнения совпадают точно с собственными значениями истинного уравнения Шредингера для электронов проводимости. В отличие от других исследователей, в наших работах при расчете экранирующего потенциала используются истинные, а не псевдоволновые функции электронов проводимости:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{A(\mathbf{k})}. \quad (1)$$

Это позволяет отойти от понятия эффективной валентности и ортогонализационной дырки, вычисление плотности распределения заряда которой вызывает известные затруднения.

При расчете термодинамических свойств структура системы описывается в модели твердых сфер, используя термодинамическую теорию возмущений, а свободная энергия имеет вид [12,13]

$$F_{HS} = E - TS_{HS}, \quad (2)$$

где E - энергия системы, S_{HS} - энтропия системы твердых сфер:

$$S_{HS} = S_{gas} + S_c + S_\eta + S_\sigma, \quad (3)$$

где S_{gas} – энтропия твердых сфер в приближении идеального газа, S_c – энтропия идеального раствора твердых сфер, S_η – вклад, зависящий от плотности упаковки твердых сфер, а S_σ – вклад, обусловленный различием в диаметров твердых сфер. Свободная энергия жидкого металла рассчитывается по выражению:

$$F = F_{HS} + E_{f.e.} + E_{b.s.} + E_{e.s.}, \quad (4)$$

где $E_{f.e.}$ представляет собой энергию электронов, не зависящую от структуры системы и включает в себя нулевой и первый порядок теории возмущений, $E_{b.s.}$ – так называемую энергию зонной структуры и $E_{e.s.}$ – электростатическую энергию Эвальда-Фукса. Более подробные расчетные формулы для рассматриваемого подхода приведены в [8, 9].

Теперь зная свободную энергию как функцию температуры и объема можно вычислить различные термодинамические свойства, находя производные от нее. Для нахождения равновесного состояния проводится минимизация свободной энергии по объему.

Используя данный подход была вычислена свободная энергия смешения для бинарных систем металлов Li, Na, K, Rb, AlMg в жидком состоянии при различных температурах:

$$F_{solv} = F - (F_1c_1 + F_2c_2), \quad (5)$$

где F - значение рассчитанной свободной энергии расплава, F_1 , F_2 - значения свободной энергии чистых компонентов, c_1 , c_2 - концентрации компонентов системы. На рисунках 1, 2 приведены результаты расчетов для систем Li-Rb, K-Rb и Li-Na.

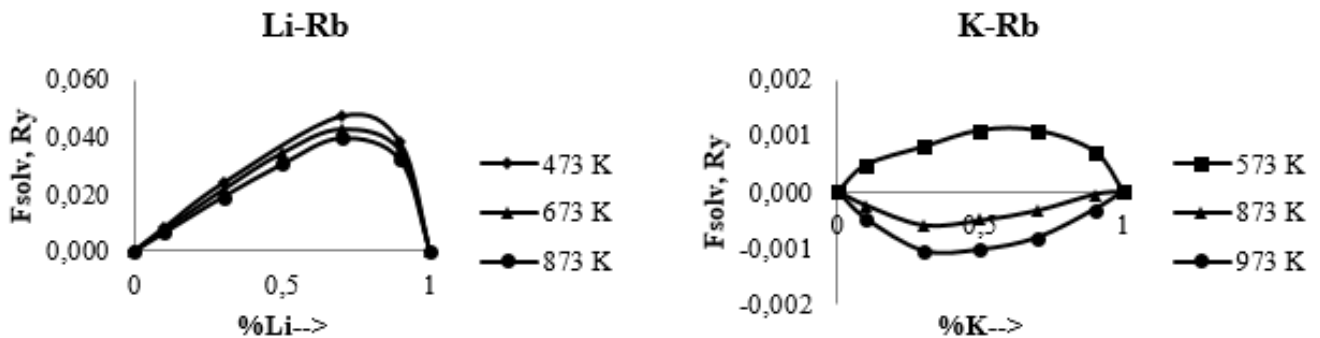


Рис. 1. Зависимость свободной энергии смешения расплава Li–Rb и K–Rb от концентрации компонентов

Согласно диаграмме состояния расплава Li–Na частичная смешиваемость наблюдается при температуре 443 К. Таким образом, при расчете описать смешиваемость удалось только для высоких температур – 973 К и 1073 К и при концентрациях Li меньше 0.1 и 0.3 соответственно.

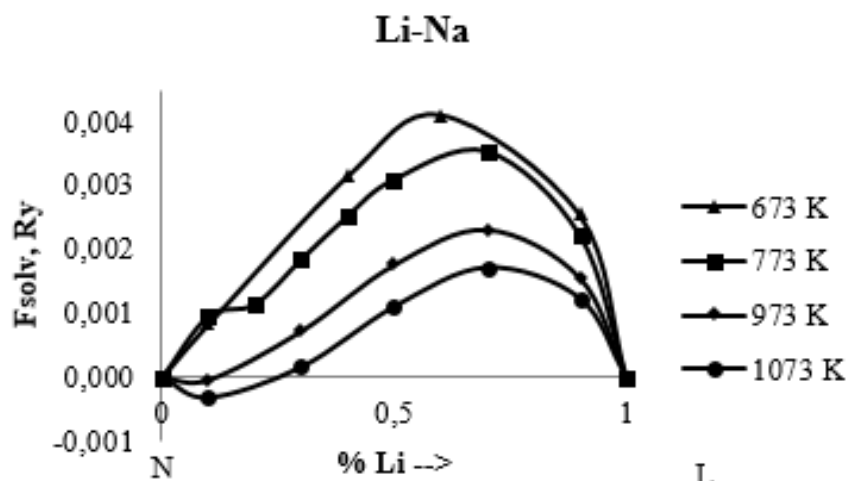


Рис. 2. Зависимость свободной энергии смешения расплава Li – Rb от концентрации компонентов

Из диаграммы состояния расплава K–Rb видно, что частичная смешиваемость наблюдается при температуре 308К, таким образом, при расчете описать смешиваемость качественно удалось, но для более высоких температур.

На диаграмме состояния Li–Rb в интервале температур 473–973 К наблюдается два несмешивающихся компонента и видно, что расчетные данные также показывают несмешиваемость компонентов.

Необходимо отметить, что расчет проводился для ряда других систем. Для систем Na–K, Al–Mg смешиваемость описать не удалось, для бинарного расплава Na–Al наблюдается ситуация схожая с системой Li–Rb – согласно диаграмме состояния, эта система не смешивается при температурах выше 900 К, расчет также показал несмешиваемость компонентов.

Таким образом, при расчете бинарных систем удалось качественно правильно описать поведение некоторых расплавов, но для температур, превышающих температуру плавления. Следовательно, необходимо использовать другую модель, например, модель мягких сфер, более корректно описывающую строение жидкости, так как модель твердых сфер грубо описывает реальную систему.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (Программа ОХНМ РАН, грант N 12-T-3-1022)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. *Теория псевдопотенциала*. Мир, М., 1973.
2. N.E. Dubinin, A.A. Yuryev, V.V. Filippov et al. *Doklady Physics*. **57** (2012) 340.
3. N.E. Dubinin. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. **5** (2003) 1259.
2. У. Харрисон. *Псевдопотенциалы в теории металлов*. Мир, М., 1968.
3. J. Hafner, H. Nowothny. *Phys. Lett. A*. **37** (1971) 335.
4. В.А. Смирнов, С.И. Подкорытов, Ю.В. Киселев, Э.В. Козлов. *ФММ*. **47** (1979) 261.
5. В.А. Крашанинин, К.Ю. Шуняев, А.Н. Мень. *ДАН СССР*. **302** (1988) 863.
6. В.А. Крашанинин. *ДАН*. **332** (1993) 595.
7. V.A. Krashaninin, K.Yu. Shunyaev. *Phys. Stat. Sol.(b)*. **178** (1993) K61.
8. В.А. Крашанинин. *Расплавы*. **4** (1999) 3.
9. В.А. Крашанинин, А.А. Юрьев, Е.А. Юрьев. *Расплавы*. **4** (2011) 24.
10. В.А. Крашанинин, Н.Э. Дубинин, Н.А. Ватолин. *ДАН*. **451** (2013) 634.

11. B.J. Austin, V. Heine, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **127** (1962) 276.
12. H.D. Jones. *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 2640.
13. I.H. Umar, A. Meyer, M. Watabe, W.H. Young. *J. Phys. F: Metal Phys.* **4** (1974) 1691.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р.

ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН»,

Россия, г.Махачкала, ул.И. Шамиля 39а. E-mail: badji@mail.ru

Практическое использование смесей воды с алифатическими спиртами, как эффективных растворителей и теплоносителей в ряде технологических процессов, требует знание их термодинамических свойств в различных агрегатных состояниях. Обычно для точного описания экспериментальных данных о p, ρ, T - зависимости индивидуальных веществ (жидкая, паровая фазы и сверхкритический флюид) используют разложение фактора сжимаемости по степеням плотности и температуры [1-3]:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j, \text{ или } p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right]. \quad (1)$$

В (1): ρ_m – молярная плотность (моль/м³); $\omega = \rho / \rho_k$, $\tau = T / T_k$ – приведенные плотность и температура; ρ_k, T_k – критическая плотность и температура; $R=8,314$ – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К).

В работе [4] нами показано, что уравнение (1) описывает сверхкритические экспериментальные p, ρ, T - зависимости смесей вода–алифатический спирт с достаточной для инженерных расчетов точностью (0.83%) и может быть использовано для расчета термодинамических свойств этих смесей.

Таблица 1. Средние относительные отклонения рассчитанных значений давления от экспериментальных (δ , %)

смесь	ПФ и ЖФ	СКФ
	δ , %	δ , %
Вода – метанол, $x=0.5$	3.3	0,6
Вода – метанол, $x=0.8$	2.2	0,6
Вода – этанол, $x=0.2$	0.5	0,9
Вода – этанол, $x=0.5$	2.0	1,0
Вода – этанол, $x=0.8$	0.6	2,1
Вода – н-пропанол, $x=0.2$	1.0	1,0
Вода – н-пропанол, $x=0.5$	1.0	1,6
Вода – н-пропанол, $x=0.8$	1.9	0,7

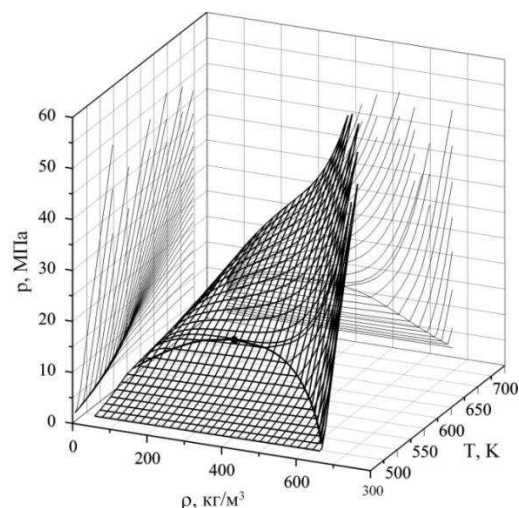


Рис. 1. p, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол. доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость

В данной работе уравнением (1) описаны экспериментальные p, ρ, T -зависимости смесей вода–алифатический спирт (метанол, этанол, н-пропанол) состава $x=0.2, 0.5, 0.8$ мольных долей спирта жидкой, паровой фаз и сверхкритического флюида, и рассчитаны их термические и калорические свойства. Коэффициенты уравнения (1) определены по экспериментальным p, ρ, T, x -данным [4,5] усовершенствованным методом наименьших квадратов, предварительно согласовав функцию $p(\omega, \tau)_x$ и ее производные $(\partial p / \partial \omega)_{\tau, x}$, $(\partial p / \partial \tau)_{\omega, x}$, $(\partial^2 p / \partial \omega^2)_{\tau, x}$, $(\partial^2 p / \partial \tau^2)_{\omega, x}$ на границах областей действия уравнения с условиями критического состояния [1,2,6,7]. Хотя, такая методика согласования [1,6] несколько ухудшает точность расчета (таблица 1), но она оправдана для обобщения экспериментальных p, ρ, T -зависимостей в широком диапазоне параметров.

Рис.1 демонстрирует расчет p, ρ, T -зависимости по уравнению (1) для смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол. доли в субкритической, околокритической и сверхкритической области. Аналогичный характер p, ρ, T -зависимости смесей воды с исследованными спиртами всех трех составов.

В докладе будут представлены результаты расчетов всех основных термодинамических свойств [3,8] гомогенных смесей воды с метанолом, этанолом и н-пропанолом в жидкой, паровой фазах, в околокритической и сверхкритической области.

На рис.2 показана зависимость коэффициента изотермической сжимаемости от плотности и температуры смеси вода–этанол состава 0.5 мол. доли, а на рис.3 зависимость его от концентрации спирта.

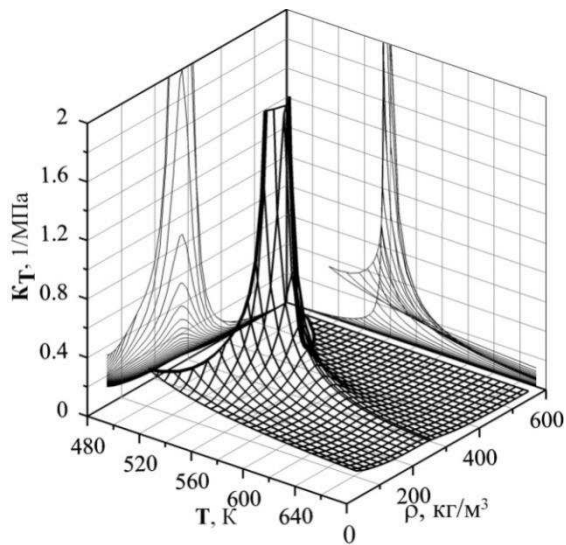


Рис. 2. K_T, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол. доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость

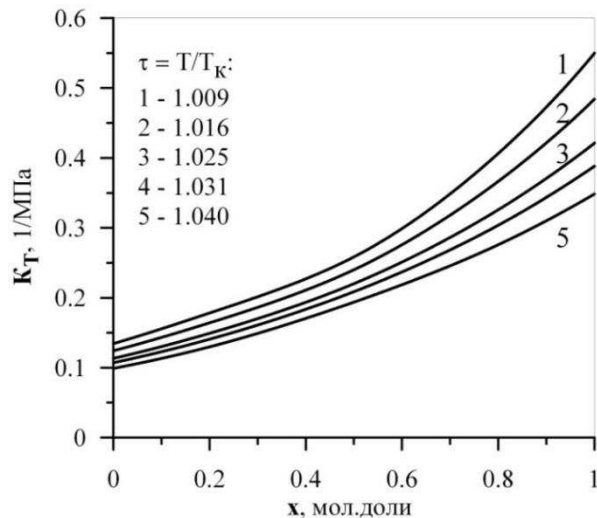


Рис. 3. Изотермы зависимости K_T смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$

Рис.4 иллюстрирует зависимость изохорной теплоемкости смеси вода–этанол состава 0.5 мол. доли от плотности и температуры, а рис.5 – зависимость ее от концентрации спирта.

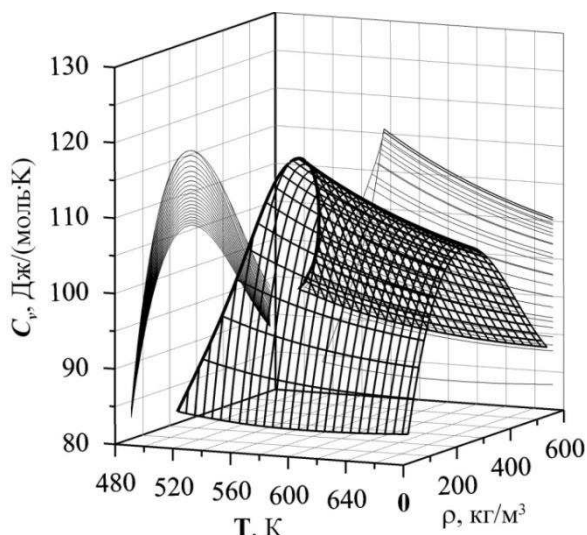


Рис. 4. C_v, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол. доли и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, ρ -плоскость

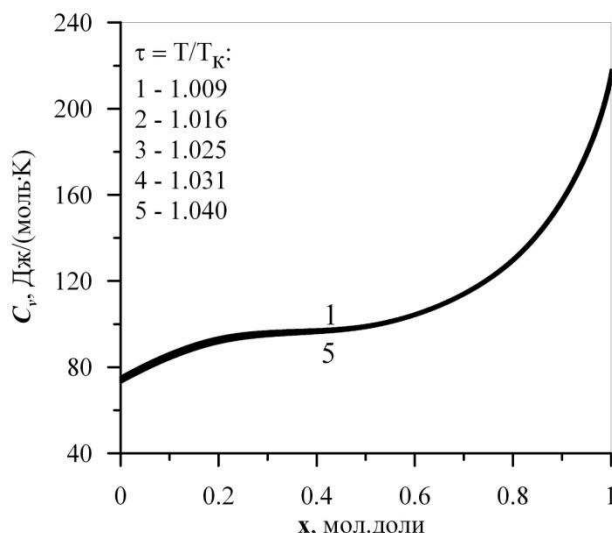


Рис. 5. Изотермы зависимости C_v смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Сычев, А.А. Вассерман и др. *Термодинамические свойства азота*. М.: Изд-во стандартов. 1977.
2. М.П. Вукалович, В.В. Алтунин, Г.А. Спиридонов. *ТВТ*. **5 2** (1967) 265.
3. Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман. *Основы теории теплофизических свойств веществ*. М.: Энергия, 1977.
4. А.Р. Базаев, Б.К. Карабекова, А.А. Абдурашидова. *СКФ*. **8 2** (2013) 11.
5. А.А. Абдурашидова. *ρ, ρ, T, x - измерения и термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов*. Дис. канд.техн. наук. Махачкала: Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, 2010.
6. Б.К. Карабекова, А.Р. Базаев. *Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы VI школы молодых ученых. Махачкала, (2013) 300.*
7. А.А. Александров, Б.А. Григорьев. *Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара*. М.: Издательство МЭИ. 1999.
8. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под. ред. Б.И. Соколова*. Л.: Химия. 1982.

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЫ Sc_2 И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Sc_2 (газ)

Куликов А.Н., Гусаров А.В.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Ижорская 13,
 e-mail: kulikov-aln@yandex.ru

В научной литературе последние 50 лет используются два разных значения экспериментальной энергии диссоциации Sc_2 : 1.12 ± 0.22 и 1.65 ± 0.22 эВ. Первое значение, получено в работе [1] методом, являющимся комбинацией эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Второе значение впервые

приведено в диссертации [2] одного из авторов работы [1] и базируется, по-видимому, на тех же экспериментальных измерениях. В чем причина расхождения, из источника цитирования [2] не ясно. В работе [3] приведен результат переписки с автором работы [2]: «In a personal communication with Professor Verhaegen we have been advised to consider the higher value as the most appropriate, the reason being an “overestimation of the Sc_2 vapor pressure in the original experiments, probably up to a factor of 10”». Этот ответ, однако, не дал полной ясности, поскольку коррекция давления Sc_2 привела бы не к увеличению, а к уменьшению $D_0(Sc_2)$.

1. Анализ возможных неточностей в работе [1].

Приводимые в [1] отношения I_1/I_2 ионных токов Sc^+ и Sc_2^+ являются экспериментальными измерениями, и следует опираться именно на них. В [1] приведены убедительные доводы для исключения трех типов “вторичных” процессов, т.е. процессов, которые не относятся к процессу $Sc_2 = Sc_2^+ + e^-$.

Однако, в [1] имеется ряд несоответствий, на которые следует обратить внимание. Так, приведенное в [1] уравнение, связывающее измеренные ионные токи с давлениями пара, $P_1/P_2 = (I_1/I_2) (\sigma_1\gamma_1/\sigma_2\gamma_2)$, ошибочно; правильное соотношение: $P_1/P_2 = (I_1/I_2) (\sigma_2\gamma_2/\sigma_1\gamma_1)$ (σ и γ – сечение ионизации и коэффициент ионно-электронной эмиссии).

Более серьезное возражение по поводу представленных в [1] результатов вытекает из сравнения приведенных величин $lg(I_1/I_2)$ и $lg(K_p^\circ, diss, Sc_2)$. Из [1] имеем ($T = 2000 K$):

$$lg(P_1) = lg(K_p^\circ, diss, Sc_2) - lg(P_1/P_2) = 2.39 - 4.67 = -2.28.$$

Это значение заметно превышает значение -3.04 , приводимое в [4] для насыщенного пара скандия (примерно 6 раз в давлении). При использовании неверной поправки на сечения (см. выше) это несоответствие возрастает до 9 раз в давлении пара. По-видимому, наш анализ соответствует цитате из работы [3], если предположить, что в ней по ошибке приведено Sc_2 вместо Sc .

На основании изложенного при пересчете результатов [1] на константу равновесия мы базировались только на представленных в [1] данных по величинам $lg(I_1/I_2)$, пересчитанным на $lg(P_1/P_2)$ по соотношению $lg(P_1/P_2) = lg(I_1/I_2) + lg(1.6)$, и полагали, что активность скандия в условиях экспериментов [1] была равна 1. Полученное нами значение $lg(K_p^\circ, diss, Sc_2)$ приведено в табл.1. Погрешность складывается из принятого коэффициента погрешности 1.5 для пересчета ионных токов на отношение давлений и 20% погрешности давления насыщенного пара Sc [4].

Для вычисления приведенной энергии Гиббса $Sc_2(r)$ и последующего вычисления энергии диссоциации авторы [1] использовали оценки: эффективный квантовый вес электронных состояний, равный 5, $\omega_e = 230 \text{ см}^{-1}$ и $r_e = 2.70 \text{ \AA}$. Оценки ω_e и r_e оказались довольно точными, однако эффективный квантовый вес электронных состояний при $T \sim 2000 K$ в [1] существенно недооценен. Как показали квантово-химические расчеты высокого уровня, кроме основного состояния $^5\Sigma_u^-$, наблюдавшегося в спектре ЭПР [5], у Sc_2 имеется много низколежащих возбужденных состояний. Так, в работе [3] получены спектроскопические параметры 30 ван-дер-Ваальсовских состояний общим статистическим весом 100, коррелирующих с основным атомным пределом $^2D(ds^2) + ^2D(ds^2)$. А в работах [6] и [7] получены низколежащие ковалентные состояния количеством 4 и 10. Их суммарный статистический вес, с учетом того, что одно из состояний получено, вероятно, в обеих работах, составляет 77.

2. Вычисление $\Phi^\circ(Sc_2)$ и $K_p^\circ, diss(Sc_2)$.

В табл. 1 приведены результаты наших вычислений $\Phi^\circ(Sc_2)$ и $lg(K_p^\circ, diss, Sc_2)$ в зависимости от принятых значений $D_0(Sc_2)$ ($2000 - 10000 \text{ см}^{-1}$). Значения $\Phi^\circ(Sc_2)$ рассчитаны с использованием констант $\omega_e = 239.9 \text{ см}^{-1}$ [8] и $r_e = 2.67 \text{ \AA}$ [9] для основного состояния $X^5\Sigma_u^-$. Константы ангармоничности, колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения вычислены по формулам для потенциальной кривой Морзе, приведенным в [4].

Энергия диссоциации основного состояния относительно его диссоциационного предела ${}^4F(d^2s) + {}^2D(ds^2)$ принималась равной $D_0(Sc_2) + 11509 \text{ см}^{-1}$. Усредненная по J-компонентам разница энергий термов ${}^4F(d^2s)$ и ${}^2D(ds^2)$ атома Sc вычислена по данным [10].

В расчетах $\Phi^\circ(Sc_2)$ учтены возбужденные ковалентные состояния: $1^3\Sigma_u^-, {}^5\Delta_u, {}^3\Pi_g, {}^1\Pi_g, {}^1\Sigma_u^-$ (807, 2016, 2097, 2178, 3307 см^{-1}), $1^1\Sigma_g^+, {}^3\Pi_u, {}^5\Delta_g, {}^3\Delta_u, {}^1\Delta_u$ ($3600 \pm 400 \text{ см}^{-1}$) [7], и ${}^5\Delta_u, {}^5\Delta_g, {}^5\Pi_u$ (3718, 5412, 6646 см^{-1}) [6]. Колебательно-вращательная сумма для этих состояний принята такой же, как в основном состоянии. Эффективный квантовый вес учтенных ковалентных состояний, включая основное состояние $X^5\Sigma_u^-$, при $T = 2000 \text{ K}$ составил 13.714.

Кроме ковалентных состояний учтены 30 ван-дер-Ваальсовских состояний, коррелирующих с основным атомным пределом ${}^2D(ds^2) + {}^2D(ds^2)$. Колебательно-вращательные уровни этих состояний рассчитывались по тем же формулам, что и для основного состояния, с использованием теоретических значений ω_e, r_e, D_e [3]. Отличие состояло в том, что энергии ван-дер-Ваальсовских состояний изменялись вместе с энергией диссоциации $D_0(Sc_2)$.

Как можно видеть в табл.1, экспериментальной константе равновесия $K_p, \text{diss}^\circ(Sc_2)$ соответствует (округленно) значение $D_0(Sc_2) = 9500 \pm 700 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1. Зависимость $\Phi^\circ(Sc_2)$ и $\lg(K_p, \text{diss}^\circ, Sc_2)$ от $D_0^\circ(Sc_2), T = 2000 \text{ K}$. $\Phi^\circ(T) = -(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T$; $\Phi^\circ(Sc, r) = 193.546 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ [4]; $g_{\text{эфф}} = 13.714$

$D_0(Sc_2)$ см^{-1}	$Q_{\text{ков}}$	$Q_{\text{вдВ}}$	$Q_{\text{вн}}$	$\Phi^\circ(Sc_2)$ $\text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg(K_p, \text{diss}^\circ)$ расчет
2000	647 288	9 425 436	10 072 724	317.702	3.000
3000	642 030	4 590 637	5 232 668	312.257	2.972
4000	638 287	2 235 860	2 874 147	307.275	2.919
5000	634 310	1 088 970	1 723 280	303.022	2.829
6000	630 833	530 381	1 161 214	299.740	2.688
7000	628 439	258 321	886 760	297.498	2.493
8000	625 713	125 814	751 527	296.122	2.252
<u>8859</u>	623 603	67 820	691 423	295.429	<u>2.020</u>
9000	623 260	61 278	684 538	295.346	1.980
<u>9522</u>	622 419	42 093	664 512	295.099	<u>1.830</u>
10000	621 600	29 845	651 445	294.934	1.690
<u>10167</u>	620 625	26 467	647 092	294.878	<u>1.640</u>
Эксперимент [1]					1.83 ± 0.19

Квантово-химические вычисления высокого уровня [3,6,7,9,11-13] приводят к существенно более низким значениям $D_e(Sc_2)$ в интервале 2740-6210 см^{-1} . Одной из причин столь серьезного расхождения может быть неточность $\Phi^\circ(Sc_2)$. В табл.1 приведены значения составляющих внутренней статистической суммы при 2000 K:

$$Q_{\text{вн}} = Q_{\text{ков}} + Q_{\text{вдВ}} = Q_{\text{кол-вр}}^x \times g_{\text{эфф}} + Q_{\text{вдВ}},$$

здесь $Q_{\text{ков}} + Q_{\text{вдВ}}$ – статистические суммы по ковалентным и ван-дер-Ваальсовским состояниям, $Q_{\text{кол-вр}}^x$ – колебательно-вращательная статистическая сумма основного состояния (без учета вырожденности), $g_{\text{эфф}}$ – эффективный квантовый вес (электронная статистическая сумма) учтенных ковалентных состояний. Мы провели дополнительные вычисления и установили, что при $\omega_e = 200 \text{ см}^{-1}$ и $r_e = 2.8 \text{ \AA}$ значение $Q_{\text{кол-вр}}^x$ увеличивается на 29%, а значение $D_0(Sc_2)$, соответствующее экспериментальному значению $K_p, \text{diss}^\circ(Sc_2)$, снижается приблизительно на 350 см^{-1} . Увеличение $Q_{\text{вдВ}}$ вдвое приводит к снижению $D_0(Sc_2)$

примерно на 100 см^{-1} . Таким образом, единственной возможностью устранить расхождение между квантово-химическими расчетами высокого уровня и эффузионными измерениями энергии диссоциации Sc_2 остается многократное увеличение $g_{\text{эфф}}(2000 \text{ K})$. Для более низких значений $D_0(\text{Sc}_2)$ требуются следующие значения $g_{\text{эфф}}(2000 \text{ K})$: $8000 \text{ см}^{-1} - 41$ (25), $7000 \text{ см}^{-1} - 83$ (52), $6000 \text{ см}^{-1} - 171$ (106), $5000 \text{ см}^{-1} - 348$ (217). Значения в скобках соответствуют верхней границе $\lg(K_p^{\circ}, \text{Sc}_2) = 2.02$.

3. Результаты.

1. Уточнено значение константы равновесия реакции диссоциации $\text{Sc}_2(\text{г})$.
2. Получено значение приведенной энергии Гиббса $\text{Sc}_2(\text{г})$, соответствующее современным данным о низколежащих электронных состояниях молекулы Sc_2 .
3. Получено новое «экспериментальное» значение энергии диссоциации Sc_2 : $D_0(\text{Sc}_2) = 9500 \pm 700 \text{ см}^{-1} = 114 \pm 8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1.18 \pm 0.09 \text{ эВ}$.
4. По всей совокупности данных, включая результаты квантово-химических расчетов высокого уровня (максимальное значение $D_e = 6250 \text{ см}^{-1}$ [9]), мы рекомендуем значение $D_0(\text{Sc}_2) = 7750 \pm 1750 \text{ см}^{-1} = 93 \pm 21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 0.96 \pm 0.22 \text{ эВ}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Verhaegen, S. Smoes, J. Drowart. *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 239.
2. G. Verhaegen, *Ph. D. thesis* (1965) University of Brussels; цитировано по: J. Drowart. *In: Phase Stability in Metals and Alloys* (1967) New York.
3. A. Kalemou, I.G. Kaplan, A. Mavridis. *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 024309.
4. Л.В. Гурвич и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Наука, Москва, 1978-1982.
5. L.B. Knight, R.J. VanZee, W. Weltner. *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983) 296.
6. H. Akeby, L.G.M. Pettersson. *J. Mol. Spectrosc.* **159** (1993) 17.
7. C. Camacho, H.A. Witek, R. Cimraglia. *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 244306.
8. M. Moskovits, D.P. DiLella, W. Limm. *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 626.
9. H. Akeby, L.G.M. Pettersson, P.E.M. Siegbahn. *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 1850.
10. C.E. Moore. *Atomic Energy Levels*. **1** (1971).
11. Y. Suzuki, S. Asai, K. Kobayashi, T. Noro, F. Sasaki, H. Tatewaki. *Chem. Phys. Lett.* **268** (1997) 213.
12. I.G. Kaplan, U. Miranda. *AIP Advances*. **1** (2011) 022108.
13. P.K. Tamukong, D. Theis, Yu. G. Khait, M.R. Hoffman. *J. Phys. Chem. A*. **116** (2012) 4590.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Сологубов С.С., Самосудова Я.С.

ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Обладая наноразмерной «архитектурно-регулярной» структурой, дендримеры относятся к соединениям нового поколения с потенциально ценными свойствами. Современные технологии немислимы без термодинамических и теплофизических расчетов оптимизации и поиска эффективных путей процессов с участием новых материалов. Очевидно, что весьма

актуальной является задача накопления точных термодинамических величин для соединений данного класса, а также получения наиболее общих практически важных зависимостей типа «термодинамическое свойство – состав».

Исследуемые образцы дендримеров (более 18 соединений) были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения их состава и структуры в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва), научная группа академика А.М. Музафарова.

В настоящей работе методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоёмкостей карбосилановых дендримеров с третьей по девятую генераций с различными концевыми функциональными группами в области 6–(350-650) К; термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, фазовых переходов и аномалий и высокотемпературного «наноразмерного» перехода. Следует отдельно отметить, что все термодинамические характеристики изученных объектов воспроизводились при повторных измерениях теплоёмкости.

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоёмкость $C_p^{\circ}(T)$, энтальпия $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, энтропия $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ и функция Гиббса $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ для различных физических состояний изученных дендримеров в области от $T \rightarrow 0$ до (350-650) К. Для всех изученных дендримеров было выделено в пределе повторяющееся условное звено с целью расчёта термодинамических свойств на моль этого звена и выявления наиболее общих зависимостей их от состава и структуры дендримеров.

Анализ комплекса полученных результатов позволил получить ряд важных фундаментальных закономерностей для данного класса соединений. Сравнение значений температуры расстеклования исследованных карбосилановых дендримеров позволяет однозначно рассматривать структуру и химическую природу внешнего слоя молекулярной структуры в качестве определяющего фактора значения T_g° . То есть температура расстеклования определяется природой концевых групп и, начиная с определенного номера генерации, не зависит от него. Именно расстеклование внешнего слоя обуславливает и возможность реализации подвижности элементов структуры ядра. Вопрос о влиянии подвижности элементов структуры самого ядра на температуру расстеклования пока остается открытым из-за отсутствия подходящих объектов для сравнения. Было установлено, что для изученных дендримеров одного гомологического ряда независимо от номера генерации имеет место приблизительно одно и то же значение конфигурационной энтропии, а также близкие значения увеличения теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$, рассчитанные на моль выделенного (в пределе повторяющегося) звена. Это обстоятельство еще раз подтверждает то, что термодинамические свойства дендримеров в большей степени определяются природой концевых групп и заместителей, нежели номером генерации. Также это может указывать на схожую упорядоченность их упаковок.

Для определения природы высокотемпературного перехода был логически выбран ряд дендримеров и изучены их свойства. Анализируя полученные данные, был сделан вывод о том, что на характер второго перехода существенное влияние оказывают особенности организации внешнего слоя дендримера. Обращает на себя внимание тот факт, что в менее плотном гомологическом ряду 3–3 такое превращение наблюдалось при переходе от шестой генерации к седьмой, а в более плотном – от четвертой к пятой. Накопленные факты свидетельствуют о том, что это явление, во-первых, носит общий характер, а, во-вторых –

так или иначе связано с плотностью молекулярной структуры дендримера. На этом основании было сделано предположение о том, что обратимое гелеобразование дендримеров высоких генераций обусловлено формированием физической сетки, аналогичной сетке зацеплений классических полимерных систем.

Влияние свободного объема на теплоемкость и термодинамические функции было изучено при сопоставлении термодинамических характеристик карбосиланового дендримера ряда 3–3 G-7(Ph)(Bu)₃₈₄ с соответствующими данными для карбосиланового дендримера седьмой генерации с концевыми бутильными группами G-7(Bu)₅₁₂ ряда 4–3. Как и следовало ожидать, в случае более рыхлой упаковки (ряд 3–3) значения C_p^o лежат выше, чем для дендримера более плотной упаковки (ряд 4–3). Различия в C_p^o существенно превышают экспериментальную погрешность ее определения и составляют в среднем 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 4.1275.2014/К).

ТЕРМОХИМИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛА БИФЕНИЛ-4-ИЛА

Пащенко Л.Л.¹, Мирошниченко Е.А.², Конькова Т.С.²,
Нестерова Т.Н.³, Пименова С.М.¹

¹ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

³ Самарский Государственный Технический Университет, Самара, Россия.

E-mail: eamir02@mail.ru

В работе определены энтальпии парообразования в зависимости от температуры, $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o$, трех бифенилов: 1,1'-бифенила (БФ), 4-нитробифенила (4-НБФ) и 3-изопропилбифенила (3-ИПБФ). Измерения проводились на микрокалориметре Кальве согласно стандартной методике в интервале температур 298–380К по методике [1]. Получены уравнения температурных зависимостей энтальпий парообразования исследованных соединений, $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \alpha + \beta (T / \text{K})$. Значения энтальпий сублимации и испарения приведены к 298.15 К. Погрешность среднего значения энтальпий парообразования исследованных алкилБФ была рассчитана как $\pm t \cdot s$, где s - стандартное отклонение среднего значения, и t коэффициент Стьюдента при 0.05 уровне значимости. Полученные величины использованы для расчета стандартных энтальпий образования замещенных БФ в газовой фазе. Используя величины $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o$, вычислили вклады изопропильной и нитрогрупп в энтальпию парообразования замещенных БФ.

Таблица 1. Энтальпии парообразования бифенилов, 298.15 К, кДж·моль⁻¹

БФ	4-НБФ	3-ИПБФ
сублимация	сублимация	испарение
81.5 ± 0.8	108.4 ± 0.9	76.6 ± 0.5
81.52 [2]		76.4 ± 0.8 [3]

Величины $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o$ для БФ и 3-ИПБФ, полученные в этой работе согласуются с данными, приведенными в литературе [2, 3].

Предложено рассчитывать энергии диссоциации связей C – NO₂ в циклических ароматических соединениях на основе экспериментальных величин разностей энтальпий атомизации нитро- и соответствующих алкилпроизводных исследуемого и реперных циклических соединений по методу “двойной разности” [4]. При этом неизвестные значения энергий перестройки фрагментов молекул в радикалы взаимно исключаются, а получаемые величины отражают соотношение энергий диссоциации связей в сопоставляемых циклических ароматических структурах. Эта методика позволяет определять энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов без использования данных по кинетике термораспада исследуемого соединения. На основе этого метода в работе определена энергия диссоциации связи C – NO₂ в (4-НБФ) и энтальпия образования радикала бифенил-4-ила (БФ-4-ил). Предложенный способ перспективен для циклических ароматических органических соединений различного состава и строения, для которых необходимые кинетические данные не могут быть определены по разным причинам.

При расчетах по методу “двойной разности” определяют величины разностей энтальпий атомизации нитро- и соответствующих алкилпроизводных, для исследуемых циклических соединений P(R) и ранее исследованных реперных циклических ароматических соединений.

$$P(R) = \Delta_{at}H(R_1NO_2) - \Delta_{at}H(R_1R) \quad (1)$$

где R – атом водорода или углеводородная группа; R₁ – циклический радикал, у которого нитрогруппа заменяется на R; $\Delta_{at}H(R_1NO_2)$ и $\Delta_{at}H(R_1R)$ – энтальпии атомизации нитросоединения и его углеводородного аналога. Далее преобразуем разницу величин P(R) для исследуемого цикла, P(R)_{сус} и для ранее изученного реперного цикла, P(R)_{сус'}, в соответствии с равенством энтальпий атомизации сумме средних термодимических энергий связей в молекулах, а энергии диссоциации связи – суммарной энергии связи и энергий перестройки фрагментов молекул в радикалы:

$$P(R)_{сус} - P(R)_{сус'} = [(\Sigma E_{сус} + D(C-NO_2)_{сус} - \epsilon_{NO_2} - \epsilon_{сус} + \Sigma E_{NO_2}) - (\Sigma E_{сус} + D(C-R)_{сус} - \epsilon_R - \epsilon_{сус} + \Sigma E_R)] - [(\Sigma E_{сус'} + D(C-NO_2)_{сус'} - \epsilon_{NO_2} - \epsilon_{сус'} + \Sigma E_{NO_2}) - (\Sigma E_{сус'} + D(C-R)_{сус'} - \epsilon_R - \epsilon_{сус'} + \Sigma E_R)] = D(C-NO_2)_{сус} - D(C-R)_{сус} - D(C-NO_2)_{сус'} + D(C-R)_{сус'} \quad (2)$$

где $\Sigma E_{сус}$, $\Sigma E_{сус'}$, ΣE_{NO_2} и ΣE_R – суммы энергий связей в циклических частях молекул, в нитрогруппе и радикалах; $D(C-NO_2)_{сус}$ и $D(C-NO_2)_{сус'}$ – энергии диссоциации связей C–NO₂ в гетероциклах; $\epsilon_{сус}$, $\epsilon_{сус'}$, ϵ_{NO_2} и ϵ_R – энергии перестройки фрагментов молекул в радикалы; $D(C-R)_{сус}$ и $D(C-R)_{сус'}$ – энергии диссоциации связей C–R в циклах. После преобразования получаем:

$$D(C-NO_2)_{сус} = D(C-NO_2)_{сус'} + [P(R)_{сус} - P(R)_{сус'}] + D(C-R)_{сус} - D(C-R)_{сус'} \quad (3)$$

Этот метод позволяет сократить энергии перестройки и выделить из суммы энергий связей в молекулах одну среднюю энергию связи и заменить её на энергию диссоциации связи. Банк данных по нитроалканам в качестве реперных величин для расчетов нитропроизводных циклических ароматических соединений невозможно использовать, так как величина $D(C-R)_{сус} - D(C-R)_{сус'}$ превращается в $D(C-R)_{сус} - D(C-R)_{alk}$, где $D(C-R)_{alk}$ – энергия диссоциации связи C–R в алканах. Эти величины в алканах и ароматических соединениях различаются более чем на 60 кДж·моль⁻¹ [5, 6].

На основе имеющихся в литературе энергий диссоциации связей величину $D(C-R)_{сус} - D(C-R)_{сус'}$ можно принять равной нулю в пределах погрешности данных для D ($\pm 8 \div 12$ кДж·моль⁻¹ [5, 6]). Например, величины $D(C-CH_3)$ в толуоле, 1- и 2-метилнафталине, 3- и 4-метилпиридине составляют 433.0 ± 8.0 кДж·моль⁻¹ [5, 6]. В итоге получим уравнение (4) для расчета энергии диссоциации связей по методу “двойной разности”:

$$D(C-NO_2)_{сус} = D(C-NO_2)_{сус'} + [P(R)_{сус} - P(R)_{сус'}] \quad (4)$$

По нитропроизводным ароматическим соединениям в качестве надежных реперных величин можно использовать данные для нитро- и алкилпроизводных бензола [7]. Известные энтальпии образования БФ в газовой фазе, $\Delta_f H^\circ_{(g)}$ (298.15K, кДж·моль⁻¹) приведены в табл. 2. Энтальпии парообразования всех приведенных БФ определены в этой работе в зависимости от температуры. Величины $\Delta_f H_{БФ} \cdot (NO_2)$ представляют энтальпии образования радикала БФ-4-ила, рассчитанные по методу “двойной разности”, когда 4-НБФ используется как “исследуемое” соединение, алкильные производные БФ применены в качестве “вспомогательных” веществ. Величины $\Delta_f H_{БФ} \cdot (H)$ в 4 колонке табл. 2 представляют энтальпии образования радикала БФ-4-ила, рассчитанные в том варианте, когда в качестве “исследуемого” вещества используется БФ, а другие производные БФ принимаются как “вспомогательные” вещества. Энтальпия образования в стандартном состоянии 4-НБФ имеет высокую погрешность, поэтому энтальпия образования радикала БФ-4-ила (в пределах погрешности энтальпии образования) отличается от остальных величин, приведенных в колонке 4, для которых использованы современные энтальпии образования в стандартном состоянии. При получении значений $\Delta_f H_{БФ} \cdot (NO_2)$ величина энтальпии образования 4-НБФ, как “исследуемого” вещества, не участвовала в расчетах. Поэтому для определения энтальпии образования радикала БФ-4-ила были использованы значения $\Delta_f H_{БФ}$ из 3 колонки. В этом случае средняя величина составила 431.0 ± 1.2 кДж·моль⁻¹. Если полученную величину энтальпии образования радикала применить для 4-НБФ, то энтальпия образования в газовой фазе для этого соединения составит 159.5 кДж·моль⁻¹.

Таблица 2. Энтальпии образования производных БФ и радикала БФ 4-ила

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{(g)}$	$\Delta_f H_{БФ} \cdot (NO_2)$	$\Delta_f H_{БФ} \cdot (H)$
Бифенил (БФ)	179.9 ± 2.9	432.6	–
4-НБФ	154.4 ± 7.1	–	425.9
4-МеБФ	143.3 ± 1.3	429.7	429.7
4-ИПБФ*	97.2 ± 2.5	430.1	430.1
4-третББФ	72.0 ± 2.8	431.8	431.8

*По данным СамГТУ различие энтальпий образования 3- и 4-ИПБФ не превышает погрешности энтальпии образования 3-ИПБФ.

Полученная величина энтальпии образования радикала БФ-4-ила 431.0 ± 1.2 кДж·моль⁻¹ позволяет рассчитать энергии диссоциации связей $D(R-BF)$ в производных 4-БФ (кДж·моль⁻¹): $D(H-BF)$ 471.2; $D(NO_2-BF)$ 305.5; $D(Me-BF)$ 434.4; $D(III-BF)$ 421.9; $D(трет-Б-BF)$ 407.0.

Исследование бифенилов показало, что для расчета энергий диссоциации связей и энтальпий образования радикалов можно использовать не только пары

NO_2 - алкилпроизводных [4], но и алкил - алкилпроизводных.

Полученные данные по энтальпиям образования радикалов 3-метилфуразан-4-ила [4] и БФ-4-ила показали, что предположения, принятые для получения уравнения (4) в методе “двойной разности” достаточно достоверны, чтобы оценивать энтальпии образования радикалов ароматических соединений из термохимических величин с погрешностью современных данных по энтальпиям образования органических радикалов.

Применение расчетного метода “двойной разности” для ряда производных циклических ароматических соединений позволяет уточнить термохимические параметры для отдельных соединений.

Величины энтальпий образования атомов, радикалов и соединений, необходимые для

расчетов, взяты из работ [5-8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.А. Мирошниченко, В.П. Воробьева. *Журн. Физ. Хим.* **73** (1999) 419.
2. R.D. Chirico. *J. Chem. Thermodyn.* **21** (1989) 1307.
3. A.G. Nazmutdinov et al. *Fluid Phase Equilibria.* **335** (2012) 88.
4. Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова, Ю.Н. Матюшин, А.А. Берлин. *Доклады Академии Наук.* **456** (2014) 673.
5. Y. Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies.* CRC Press, New York, 2007.
6. Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин. *Термохимия органических свободныхрадикалов.* Наука, Москва, 2001.
7. С.М. Пименова, И.А. Нестеров, А.Ю. Сикачев. *Журн. Физ. Хим.* **87** (2013) 2154.
8. NIST – JANAF. Thermochemical Tables. Ed. M.W.Jr.Chase. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **9** (1998).

ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ВЕРСИЯИНТЕРАКТИВНОЙ БАЗЫ ДАННЫХ

Нарышкин Д.Г.

НИУ МЭИ, Россия, Москва, Красноказарменная 14.

E-mail: NaryshkinDG@mpei.ru

Изучение химической термодинамики и использование ее инструментального аппарата в профессиональной деятельности невозможно без данных по физико-химическим свойствам веществ и систем– базы данных поиска и обработки информации.

Такие авторитетные базы данных, как, ИВТАНТЕРМО, NISTTHERMO, MALT, F*A*C*Tгенерируют массивы чисел, характеризующие свойства веществ и систем, однако они не информируют пользователя, как и по каким соотношениям получены результаты расчетов, не генерируют графические зависимости, иллюстрирующие поведение исследуемых свойств. База данных ИВТАНТЕРМОсодержит лишь термические свойства соединений при 298К, а так же их изменения в зависимости от температуры. Содержащиеся в открытой базе данные в связи с ограниченностью выборки (около 300 веществ) используются в основном как электронный образовательный ресурс.

База данных F*A*C*T предоставляетдоступ к информации о термодинамических свойствах не только индивидуальных веществ, но и химическихреакций и возможностям расчета равновесного состава термодинамических систем.

Возможности базы данных F*A*C*T при расчете термодинамических параметров реакции образования озона иллюстрирует рис. 1.

O2 = 0.666666666666667 O3						<< BACK to Reaction-Web
(T,g)	(T,g)					
T(K)	Delta_H°(J)	Delta_G°(J)	Delta_Vol(litr e)	Delta_S°(J/ K)	Delta_Cp(J/ K)	Keq
298.15	95116.0	108778.0	-8.1552E+00	-45.823	-3.222	8.7706E-20
300.00	95110.1	108862.8	-8.2058E+00	-45.842	-3.171	1.1112E-19
400.00	94913.7	113482.8	-1.0941E+01	-46.423	-0.927	1.5172E-15
500.00	94894.1	118130.1	-1.3676E+01	-46.472	0.408	4.5640E-13

600.00	94975.4	122770.9	-1.6412E+01	-46.326	1.141	2.0517E-11
700.00	95110.5	127393.3	-1.9147E+01	-46.118	1.517	3.1191E-10
800.00	95272.2	131994.3	-2.1882E+01	-45.903	1.694	2.4092E-09
900.00	95446.3	136574.2	-2.4617E+01	-45.698	1.777	1.1848E-08
1000.00	95626.7	141134.4	-2.7353E+01	-45.508	1.832	4.2470E-08
1100.00	95807.9	145676.3	-3.0088E+01	-45.335	1.798	1.2094E-07
1200.00	95986.7	150201.9	-3.2823E+01	-45.179	1.777	2.8976E-07
1300.00	96162.9	154712.7	-3.5558E+01	-45.038	1.744	6.0775E-07
1400.00	96334.9	159210.0	-3.8294E+01	-44.911	1.692	1.1480E-06
1500.00	96500.7	163695.3	-4.1029E+01	-44.796	1.622	1.9942E-06

Рис. 1. Страница Reaction-Web базы данных F*A*C*T. Расчет термодинамических параметров реакции образования озона

Целью работы было создание образовательной версии базы данных, которая позволила бы не только получать массивы чисел, характеризующие свойства веществ и систем, но и информировала бы пользователя - студента, как и по каким уравнениям, получены результаты расчетов, позволила бы провести расчет свойства при некотором заданном параметре, генерировала бы графические зависимости, иллюстрирующие поведение исследуемых свойств. Думаю, что такая база данных должна способствовать преобразованию информации в знания.

Открытие в Интернете MathcadCalculationServer МЭИ[1] (www.vpu.ru/mas) позволило по данным [2] создать и внедрить в учебный процесс интерактивную сетевую версию термодинамической базы данных и справочника физико-химических величин, структуру и образовательные возможности которой иллюстрирует рис.2.

Chemical Engineer's Web Handbook
Проект кафедр Химии и электрохимической энергетики и Технологии воды и топлива Московского энергетического института
 Позволяет рассчитать:

- температурные зависимости теплоемкости
- температурные зависимости изменения энтальпии
- температурные зависимости изменения энтропии
- температурные зависимости теплоты образования
- температурные зависимости энтропии образования
- температурные зависимости энергии Гиббса образования
- температурные зависимости констант равновесия образования веществ
- Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах в зависимости от молярной концентрации при 298 К
- Молярная электрическая проводимость разбавленных водных растворов при 298К
- Ионное произведение и pH воды в диапазоне 0-100°С и p=1
- Растворимость соединений в воде >>>>>>>
- Температурная зависимость произведения растворимости и растворимость трудно растворимых соединений
- Представлены термодинамические свойства (Thermodynamic property)
 - простых веществ (simple substance >>>)
 - неорганических соединений (inorganic compounds)
 - углеводородов (hydrocarbons >>>)
 - кислородсодержащих органических соединений (organic compounds with oxygen >>>)
- температурные зависимости констант равновесия важнейших газовых реакций >>>
- Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах в зависимости от молярной концентрации при 298 К >>>
- Молярная электрическая проводимость разбавленных водных растворов при 298К >>>
- Ионное произведение и pH воды в диапазоне 0-100°С
- Истинные атомные и молекулярные теплоемкости в интервале температур 10 – 298К >>>
- температурная зависимость произведения растворимости и растворимость трудно растворимых соединений
- Предельная молярная электрическая проводимость ионов в воде в зависимости от температуры и молярная электрическая проводимость ионов в воде в зависимости от концентрации
- Расчет парциальных молярных величин >>>
- Конспект лекций по физической химии >>>
- Кинетические расчеты
- Расчет концентрации и степени превращения в необратимых реакциях >>>

Создано в Mathcad Application/Calculation Server

Рис. 2. Структура интерактивной термодинамической базы данных и справочника физико-химических величин

Образовательная версия термодинамической базы данных позволяет в режиме реального времени исследовать температурные зависимости важнейших термодинамических функций простых веществ, некоторых неорганических и органических соединений. Графические иллюстрации зависимостей позволяют наблюдать поведение исследуемой зависимости и текущую точку на кривой.

Особенностью интерактивной сетевой версии базы данных является ее образовательная направленность: в каждом Mathcad-документе указано, по каким экспериментальным данным была построена аналитическая зависимость, описывающая изменение исследуемой функции, по каким соотношениям и как рассчитывается исследуемый параметр или свойство вещества и системы, температурный интервал, в котором эти уравнения адекватны.

Сравним расчетные, иллюстративные и образовательные возможности базы данных ИВТАНТЕРМО, базы данных F*A*C*Ti базы данных интерактивного справочника физико-химических величин при расчете термодинамических характеристик озона и реакции образования озона.

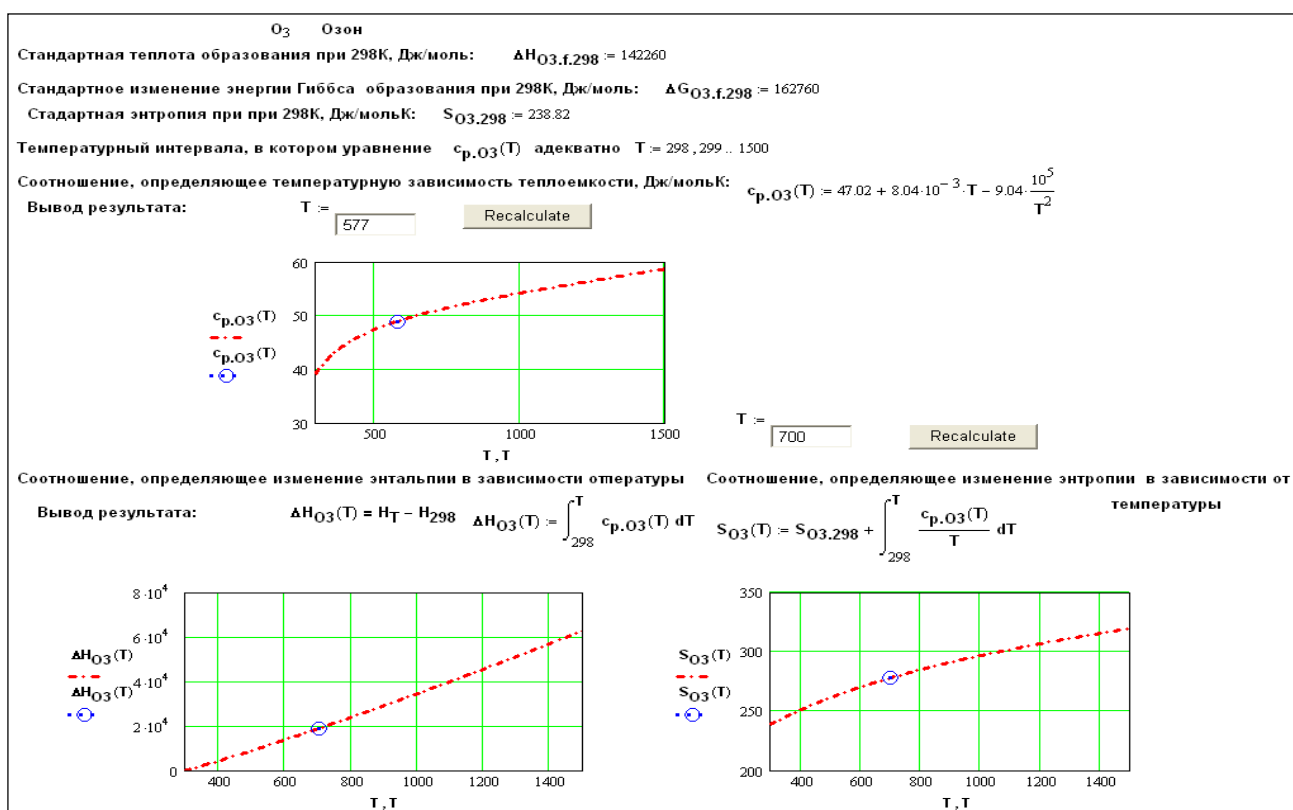


Рис. 3. Температурная зависимость изменения стандартной теплоемкости, энтальпии и энтропии озона

По данным [2] были найдены соотношения, описывающие температурные зависимости изменения термодинамических свойств и констант равновесия реакций образования веществ, позволяющие провести расчет значений этих величин при некоторой заданной температуре.

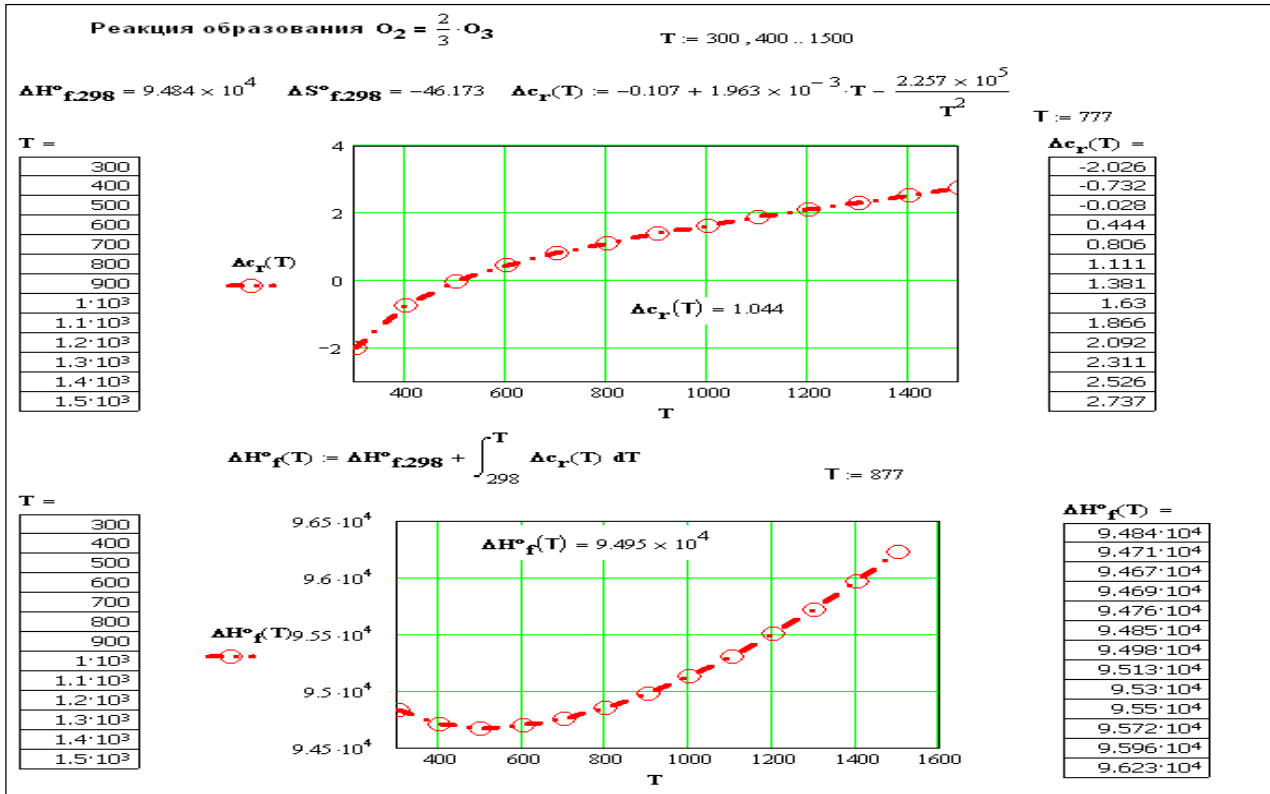


Рис.5. Температурная зависимость изменения стандартной теплоемкости и энтальпии в реакции образования озона

Графические иллюстрации дают наглядное представление о характере температурной зависимости изменения теплоемкости и позволяют прогнозировать изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия в ходе реакции образования (Рис. 6).

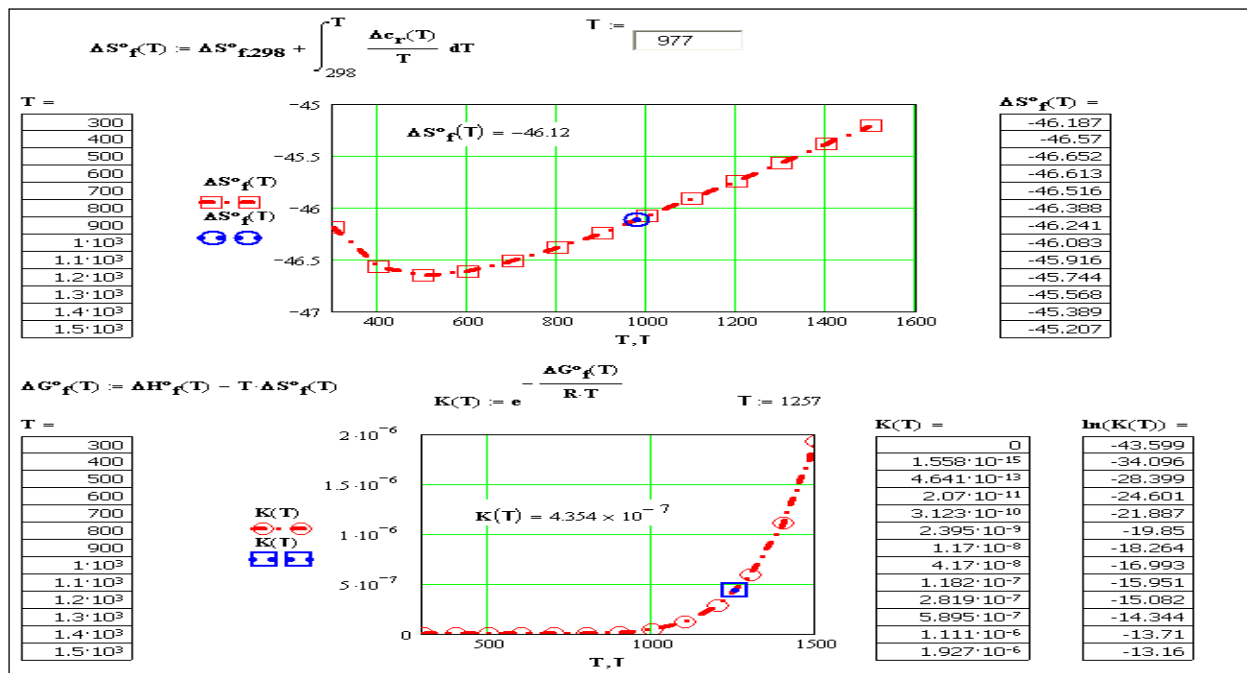


Рис. 6. Температурная зависимость изменения стандартной энтропии и константы равновесия реакции образования озона

В базе данных представлены температурные зависимости констант равновесия важнейших газовых реакций [2]. Соотношение, связывающее константу равновесия реакции с константами равновесия реакций образования компонентов, и матричная форма закона Гесса позволили разработать Mathcad- ресурс расчета констант равновесия других реакций.

Разработан образовательный Mathcad- ресурс расчета равновесного состава в зависимости от параметров исследуемой реакции. Пользователь получает возможность вводить в элементы интерфейса функциональные зависимости, характеризующие связь константы равновесия с равновесным составом, температурой и общим давлением в системе, исследовать поведение таких систем, графически иллюстрировать полученные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Очков. *MathcadCalculation/ApplicationServer: опыт трехлетней эксплуатации в России. Тр. конференции Практика применения научного программного обеспечения в образовании и исследованиях.* Издательство Политехнического университета, СПб., 2007.
2. *Краткий справочник физико-химических величин.* ТИД АРИС, М., 2010.

ОНЛАЙН РАСЧЕТЫ, ОБЛАЧНЫЕ ФУНКЦИИ И ШАБЛОНЫ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ

Очков В.Ф., Чжо Ко Ко

*Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул.
Краснокавказская, дом 14, e-mail: ochkov@twi.mpei.ac.ru*

В докладе изложен опыт публикации в Интернете баз данных по свойствам веществ в виде *интерактивных расчетов, «облачных» функций, файлов для скачивания*, а также по технологии генератора кода программы-функции с сайта www.trie.ru. Теплофизические свойства касаются в первую очередь рабочих тел, теплоносителей и материалов тепловой, атомной, промышленной энергетики, а также тепловых сетей и систем ко- и тригенерации. База данных дополнена примерами использования в расчетах из области термодинамики, теплообмена, гидрогазодинамики в востребованных программных средах (Excel, Mathcad, SMath, Matlab, языки программирования и др.), а также в Интернете. Описана методика работы по публикации баз данных в виде интерактивных расчетов по технологии EquationLibrary на сайте электронного издательства Elsevier.

Разработаны и опробованы новые научно-методические основы публикации баз данных по свойствам веществ, включающие в себя три новых ключевых момента: работа с физическими величинами и единицами их измерения, «облачное» подключение баз данных к популярным расчетным программам и системам САД и дополнение баз данных примерами их использования в конкретных областях науки и техники.

В настоящее время в различных научных и образовательных (академических), а также коммерческих организациях накоплено огромное количество баз данных по свойствам веществ. Эти данные частично опубликованы на бумажных или электронных носителях в виде таблиц, графиков, формуляций (наборов формул и инструкций по их применению) или компьютерных программ. С другой стороны, специалисты, занятые исследованием, проектированием, созданием, эксплуатацией и/или утилизацией различных процессов, аппаратов и технологий, не всегда могут эффективно воспользоваться этими базами данных. Во-первых, их нужно где-то найти, на них довольно сложно выйти. Во-вторых, следует убедиться в их надлежащем качестве, в том, что они сертифицированы. В-третьих, и это

главное, надо потратить много сил, средств и времени для того, чтобы подсоединить эти базы данных к рабочей программной среде (MS Excel, Mathcad, MATLAB, языки программирования, специализированные программы и т. д.), с помощью которой ведутся прикладные расчеты, осуществляется проектирование или управление технологическими процессами.

Специалист, работающий на компьютере с мощной специализированной программой, вынужден по-прежнему обращаться к бумажным справочникам, Интернету или запускать отдельные программы, чтобы узнать и сообщить компьютеру, к примеру, плотность рабочего тела теплоносителя или какого-то конструкционного материала. В некоторые подобные специализированные программы заложены ("вшиты") нужные базы данных по свойствам веществ, но, как правило, они довольно примитивны: содержат только константы и не учитывают, например, зависимости свойств от каких-то параметров от температуры, давления и других параметров, не позволяют работать с новыми материалами, имеют ограниченный диапазон применения, да и просто устарели. Это объясняется желанием фирм-разработчиков удешевить программу. С другой стороны, во многих проектных организациях запрещают "вручную" вводить в специализированные программы внешние данные по свойствам веществ, несмотря на то, что они могут быть намного "свежее" и/или точнее тех, которые "вшиты" в купленную программу. Это делается, в том числе, и из-за опасения, что при ручном вводе может проявиться тривиальная опечатка или перепутаны единицы измерения.

В идеале должно происходить так. Если компьютеру нужны какие-то свойства каких-то веществ, то он должен сам автоматически отправить по компьютерной сети на некий "облачный" специализированный и сертифицированный сервер параметры этого вещества, а этот сервер должен вернуть на компьютер пользователя значение этого свойства при заданных параметрах. На это направлена работа, излагаемая в данном докладе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Очков, А.А. Александров, Е.П. Богомолова и др. *Теплотехнические этюды с Excel, Mathcad и Интернет*. БХВ-Петербург, СПб., 2014. (<http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/TTMI/index.html>)

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЯ ГАММА-МЕТОДОМ

Курочкин А.Р.¹, Попель П.С.², Борисенко А.В.¹, Сидоров В.Е.²

¹Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 9. E-mail: alexzandrr@mail.ru

²Уральский государственный педагогический университет, Россия, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26. E-mail: pspopel

Целью данной работы было экспериментальное исследование температурных и концентрационных зависимостей плотности расплавов медь-алюминий и температур их перехода из метастабильного микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора.

Плотность определяли по поглощению исследуемым образцом узкого пучка гамма-квантов. При оценке погрешности измерений плотности в стандартную методику авторами внесено уточнение, учитывающее большую разницу плотностей компонентов системы Cu-Al.

По уточненным расчетам, относительная погрешность составила 0.2%. Проверочные опыты с жидкими алюминием и медью показали, что полученные в них значения плотности не уступают по точности наиболее надежным литературным данным. Расхождения кривых (T), полученных в ходе нагрева и охлаждения этих металлов, которые выходили бы за пределы оцененной погрешности измерений, не отмечено. Это позволяет рассматривать зафиксированный в дальнейшем гистерезис температурных зависимостей плотности бинарных расплавов как объективно наблюдаемый эффект.

Исследованы 17 сплавов $Cu-Al$ различной концентрации, охватывающих концентрационный интервал от 10 до 95 ат. % второго компонента. Поскольку 13 из них были гетерогенными в твердом состоянии, после их плавления ожидалось формирование метастабильных микрогетерогенных расплавов, в которых сосуществуют дисперсная и дисперсионная фазы и которые становятся гомогенными только после перегрева над ликвидусом до специфических для каждого состава температур гомогенизации.

Наиболее общей чертой полученных зависимостей (T) является расхождение ветвей нагрева и охлаждения (гистерезис). Это свидетельствует о существенных и необратимых изменениях строения просвечиваемой зоны в большинстве исследованных образцов. При достижении температур, близких к точкам ветвления температурных зависимостей плотности при нагреве и последующем охлаждении (около $1300^{\circ}C$ в большинстве сплавов), происходило необратимое разрушение этой микрогетерогенности и система переходила в термодинамически устойчивое состояние истинного раствора, которое и сохраняла при последующем охлаждении вплоть до начала кристаллизации.

Наиболее неожиданным результатом наших опытов явилось обнаружение ярко выраженного гистерезиса плотности расплавов, полученных при плавлении гомогенных кристаллических образцов стехиометрических составов $CuAl$ (50 % Al) и особенно $CuAl_2$ (67.8 % Al). Наши коллеги Р.Е.Рыльцев и Л.Д.Сон в работе [1] пишут о возможности сохранения прочных межатомных связей, свойственных наиболее тугоплавким интерметаллидам изучаемой системы (Cu_3Al), при плавлении сравнительно низкоплавких соединений, подобных $CuAl$ и $CuAl_2$. Мы предполагаем, что на основе этих связей возможно формирование соответствующих дисперсных интерметаллических фаз. В этом случае избыточный алюминий образует дисперсионную среду низкой плотности, в которой частицы тугоплавкого интерметаллида оседают под действием гравитации. В нашей работе приводятся некоторые аргументы, косвенно подтверждающие реальность этой гипотезы.

На основании изложенных выше результатов, в качестве значений плотности и других объемных свойств, соответствующих термодинамически устойчивым гомогенным растворам медь-алюминий, мы использовали величины, полученные в ходе охлаждения образцов от максимальной температуры (обычно около $1400C$).

Температурные зависимости плотности с коэффициентами корреляции R , приведенными в Табл.1, могут быть аппроксимированы линейными функциями:

$$\rho(T) = \rho_L(1 - \alpha(T - T_L)), \quad (1)$$

где ρ_L – плотность при температуре ликвидуса T_L , $\alpha = \frac{1}{\rho_L} \frac{d\rho}{dT}$. Параметры линейной

аппроксимации (1) также приведены в Табл.1. По этим данным на рис.1 методом сплайн-аппроксимации построены изотермы плотности расплавов $Cu-Al$.

На рис. 1 по данным таблицы 1 построена концентрационная зависимость коэффициента объемного расширения расплавов медь-алюминий. Она очень сложна, что отражает сложность диаграммы состояний этой системы. Обращают внимание экстремумы этой кривой при составах, соответствующих интерметаллическим соединениям Cu_3Al , Cu_2Al ,

$CuAl$, и $CuAl_2$. Их наличие наводит на мысль о возможном существовании подобных атомных группировок и в жидком состоянии.

Используя полученные значения плотности, рассчитали концентрационные зависимости молярного объема $V_{мол}$ расплавов $Cu-Al$. Эти кривые существенно немонотонны, особенно в области концентраций от 50 до 90 %, причем разброс точек относительно любой сглаживающей кривой существенно превосходит погрешность измерения плотности, а значит, и молярного объема.

Таблица 1

Концентрация алюминия, ат. %	T_L , °C	L , кг м ⁻³	ρ_L , кг м ⁻³	α , 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	α , 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	R
0	1084	7970	20	9,0	0,2	0,961
5	1060	7820	10	9,6	0,1	0,994
10	1075	7320	10	9,7	0,1	0,995
18	1032	7010	10	10,3	0,1	0,995
25	1049	6700	10	11,9	0,1	0,996
30	1040	6220	10	11,4	0,1	0,994
34	1022	6010	10	12,1	0,1	0,995
40	960	5640	10	11,5	0,2	0,992
45	900	5420	7	10,8	0,1	0,992
50	850	5299	8	10,1	0,1	0,993
55	790	4938	5	10,0	0,1	0,994
60	700	4345	5	10,9	0,1	0,995
65	620	4238	4	10,80	0,08	0,997
67,8	591	3881	3	8,13	0,09	0,994
75	580	3691	3	8,4	0,1	0,994
82,9	550	3239	3	9,5	0,1	0,995
90	650	2952	3	9,7	0,1	0,991
95	640	2575	3	12,1	0,1	0,996
100	661	2374	3	12,4	0,1	0,986

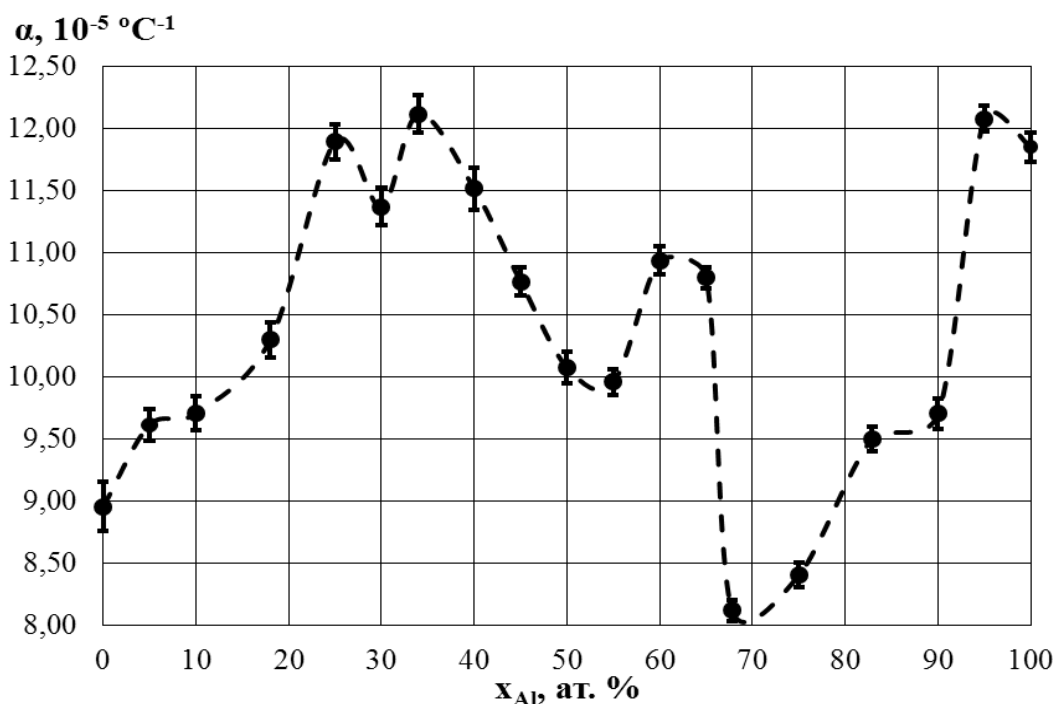


Рис.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.E.Ryltcev, L.D.Son. *Physica B*. **406** (2011) 3625.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ CoFeBSiNb В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Сидоров В.Е.^{1,2}, Михайлов В.А.¹, Рожков И.В.¹,
Зуев П.В.¹, Сушкевич А.А.²

¹Уральский государственный педагогический университет,
Россия, 620017, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26, e-mail: sidorov@uspu.ru

²Уральский институт ГПС МЧС РФ,
Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22

Объемно-аморфные металлические сплавы (bulkmetallicglasses – BMG) на основе кобальта и железа представляют собой новый класс перспективных материалов благодаря уникальным магнитным, механическим и коррозионным свойствам. Недавно новые аморфные сплавы составов $\text{Co}_{46}\text{Fe}_{20}\text{B}_{22-x}\text{Si}_{6-x}\text{Nb}_6$ ($x = 0 - 2$) [1] и $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{68}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$ ($x = 0,1 - 0,5$) [2] были получены в виде стержней диаметром до 5,5 мм методом закалки в медную изложницу. Исследование магнитных свойств показало, что в аморфном состоянии эти сплавы имеют индукцию насыщения 0.49-0.91 Тл, обладают низкой коэрцитивной силой 0.71-1.58 А/м и характеризуются высокой эффективной проницаемостью $\mu = (2.21 - 3.25) \times 10^4$ при частоте 1 кГц и поле 1 А/м [1,2]. Их электрическое сопротивление уменьшается с понижением температуры и достигает минимума около 30 К. При этом, максимальное снижение удельного сопротивления составляет только 2,7% по сравнению с ρ при комнатной температуре [3]. Положительный температурный коэффициент

сопротивления означает, что в процессах рассеяния электронов на фонах преобладают упругие взаимодействия [4].

В тоже время магнитные и электрические свойства данных сплавов при высоких температурах, особенно в жидком состоянии, практически не изучены. Кроме того, их стеклообразующая способность (glassformingability – GFA) остается достаточно низкой, что сдерживает практическое применение. В настоящей работе мы исследовали электросопротивление и магнитную восприимчивость сплавов базового состава $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ и с добавками галлия и сурьмы. Последние два элемента были выбраны в качестве легирующих добавок потому, что они хорошо удовлетворяют критериям повышения GFA: разница в атомных радиусах с основными компонентами сплава находится в районе 12 %, а системы Co-Ga и Co-Sb характеризуются отрицательными теплотами смешения.

Все исследуемые образцы были получены путем сплавления исходных компонентов (чистота не ниже 99,8%) в вакуумной индукционной печи. Химический состав образцов был проанализирован до и после опытов на атомно-эмиссионном спектрометре с индукционно-связанной плазмой. Магнитную восприимчивость χ изучали методом Фарадея на оборудовании, подробно описанном в [5]. Измерения проводили в процессе нагрева до 1870 К и последующего охлаждения с шагом 5-10 К и изотермическими выдержками по 4-5 минут при каждой температуре. Суммарная погрешность в определении абсолютных значений χ не превышала ± 2 %. Электросопротивление ρ изучали бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле (см., например, [6]). Эксперименты были выполнены в режиме непрерывного нагрева и охлаждения со скоростью 2 К/мин. Полная погрешность в определении абсолютных значений ρ не превышала ± 3 %.

Установлено, что магнитная восприимчивость сплавов монотонно убывает с ростом температуры (рис. 1). Никаких аномалий свойства ни при плавлении, ни в жидком состоянии обнаружено не было. Кривые охлаждения совпадают с кривыми нагрева в пределах погрешностей. Добавки галлия и сурьмы понижают абсолютные значения восприимчивости как в кристаллическом, так и в жидком состояниях.

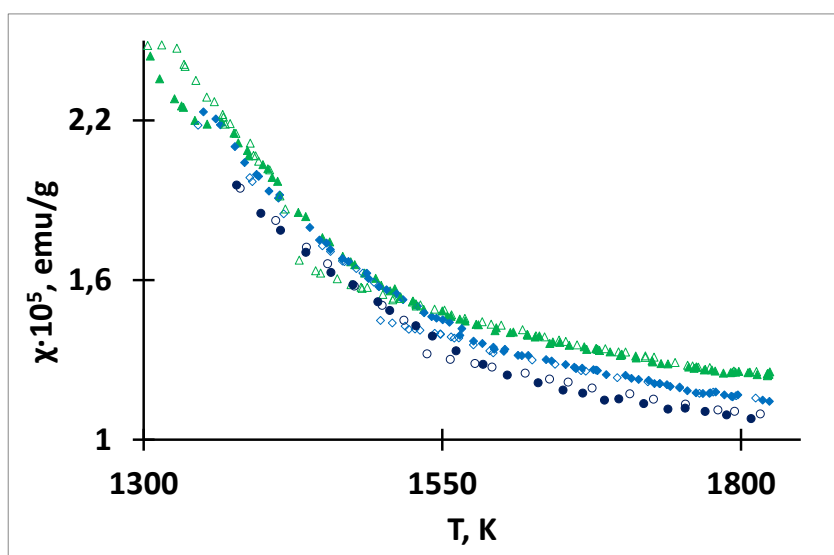


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{21}\text{B}_{21}\text{Si}_5\text{Nb}_6$ (▲ - нагрев, △ - охлаждение); $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{21}\text{B}_{21}\text{Si}_5\text{Nb}_6]_{98}\text{Ga}_2$ (◆ - нагрев, ◇ - охлаждение); $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{21}\text{B}_{21}\text{Si}_5\text{Nb}_6]_{97}\text{Ga}_3$ (● - нагрев; ○ - охлаждение)

Аппроксимация экспериментальных кривых $\chi(T)$ для жидкого состояния обобщенным законом Кюри-Вейсса позволила рассчитать некоторые электронные характеристики сплавов. В частности, эффективный магнитный момент μ_{eff} , приходящийся на магнитный атом в сплаве, оказался равным $1,9 \mu_B$, что близко к значению, характерному для чистого жидкого кобальта. Добавки галлия и сурьмы практически не влияют на его значение. Плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ составила $2,2 \text{ эВ}^{-1}$ для базового состава и $1,9 \text{ эВ}^{-1}$ для сплавов, содержащих 2 % галлия или сурьмы. Отметим, что низкие значения $N(E_F)$ для всех составов означают, что уровень Ферми находится возле края 3d-зоны и данные сплавы нельзя рассматривать как хорошие проводники. Установлено, что добавка 3 % Ga увеличивает парамагнитную температуру Кюри θ с 780 до 820 К и, следовательно, усиливает межатомное взаимодействие в расплаве, поскольку θ пропорциональна интегралу перекрытия между соседними атомами. Становится понятно, почему добавки галлия замедляют процесс зародышеобразования и уменьшают размеры кристаллических частиц, возникающих в процессе аморфизации данных сплавов [7]. Напротив, добавка 2 % Sb уменьшает θ до 745 К. Атомы сурьмы «не хотят» встраиваться в существующий ближний порядок в расплаве, а пытаются разрушить его. GFA сплавов, содержащих сурьму, уменьшается.

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ сплавов $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{21}\text{B}_{21}\text{Si}_5\text{Nb}_6 + \text{Ga}(\text{Sb})$ оказались линейными как в кристаллическом, так и в жидком состояниях (рис. 2), а добавки галлия и сурьмы увеличивают абсолютные значения ρ .

Показано, что в жидком состоянии зависимости $\rho(T)$ хорошо описываются уравнением

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha(T - T_L)),$$

где ρ_0 – удельное электросопротивление сплава при температуре ликвидус T_L , α – температурный коэффициент сопротивления.

Концентрационные зависимости электросопротивления $\rho(x)$ могут быть аппроксимированы уравнением

$$\rho(x) = \rho_{base} + \beta \cdot x$$

где коэффициент β линейно убывает с ростом температуры.

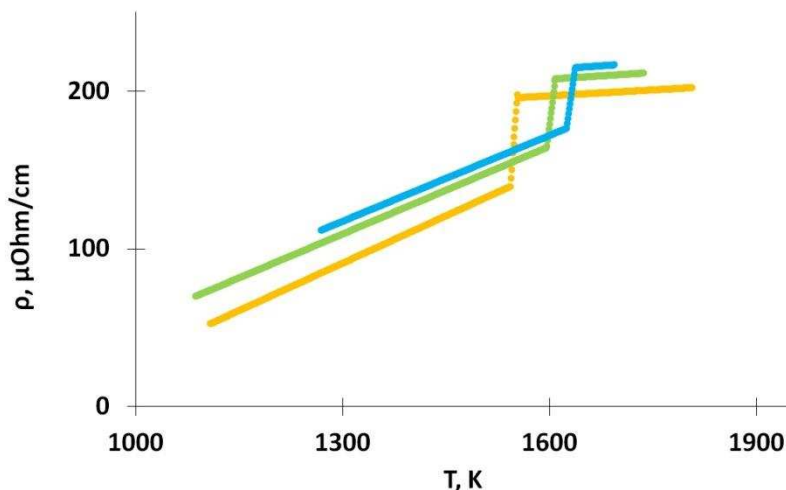


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления сплавов
 • - $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{21}\text{B}_{21}\text{Si}_5\text{Nb}_6$; • - $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{21}\text{B}_{21}\text{Si}_5\text{Nb}_6]_{98}\text{Ga}_2$; • - $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{21}\text{B}_{21}\text{Si}_5\text{Nb}_6]_{97}\text{Ga}_3$.

Из полтерм $\chi^{-1}(T)$ и $\rho(T)$ можно определить температуры ликвидус сплавов при нагреве и охлаждении. Значения T_L при нагреве, полученные из магнитных и электрических данных,

совпадают друг с другом в пределах ± 3 К, но оказываются существенно выше, чем значение, полученные из ДСК измерений при охлаждении [1,2]. Это свидетельствует, скорее всего, о том, что расплавы CoFeBSiNb склонны к большим переохлаждениям при любых скоростях охлаждения.

Проведенный анализ существующих критериев GFA сплавов показывает, что все они нуждаются в пересмотре. На наш взгляд, наиболее адекватно аморфизирующую способность металлических сплавов будет описывать критерий, содержащий температуру ликвидус T_L : $\Delta T_L = T_L - T_g$ (или T_x). В безразмерном виде он будет выглядеть как $1 - T_g$ (или T_x) / T_L . Здесь T_g – температура стеклования сплава, T_x – температура кристаллизации аморфного сплава.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 13-03-00598-а) и Минобрнауки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Man, H. Sun, Y. Dong, B. Shen, H. Kimura, A. Makino, A. Inoue. *Intermetallics*. **18** (2010) 1876.
2. Y. Dong, A. Wang, Q. Man, B. Shen. *Intermetallics*. **23** (2012) 63.
3. K. Sakasai, K. Ara, H. Itoh, M. Kishimoto, M. Katagiri. *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994) 1657
4. L. Chen, H. Zhang, Y. Chen, H. Liu, Y. Li, X. Dong, K. Chen, Q. Li. *Phys. Status Solidi C*. **9**, 1 (2012) 114.
5. N.S. Uporova, S.A. Uporov, V.E. Sidorov. *Journal of Rare Earths*. **29** (2011) 768.
6. I.G. Brodova, P.S. Popel, G.I. Eskin. *Liquid Metal Processing: Applications to Aluminum Alloys Production*. Taylor and Francis, London-New York, 2002.
7. V. Sidorov, J. Hosko, V. Mikhailov, I. Rozkov, N. Uporova, P. Svec, D. Janickovic, I. Matko, P. Svec Sr., L. Malyshev. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **354** (2014) 35.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ВЫСОКИХ ГЕНЕРАЦИЙ С КОНЦЕВЫМИ ЭТИЛЕНОКСИДНЫМИ ГРУППАМИ

Сологубов С.С.¹, Маркин А.В.¹, Смирнова Н.Н.¹,
Новожилова Н.А.², Музафаров А.М.²

¹ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: s.slg90@gmail.com

²ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Россия, 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70.

E-mail: aziz@ispm.ru

К новому и актуальному направлению современной химической науки относятся исследования синтеза, свойств и применения дендримеров, представляющих собой сверхразветвлённые каскадные полимеры регулярного строения – «макромолекулярные нанообъекты» [1, 2]. Дендримеры одновременно сочетают в себе свойства макромолекулы и частицы, обладают хорошей растворимостью и низкой вязкостью в растворах. Разработанные методы химической модификации внешнего поверхностного слоя позволяют управлять свойствами дендримеров в широких пределах.

Актуальным направлением является накопление точных термодинамических характеристик с целью получения практически важных зависимостей термодинамических свойств дендримеров от их состава.

В настоящей работе методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоёмкостей карбосилановых дендримеров шестой генерации с концевыми этиленоксидными группами: G–6(1EtOx)₂₅₆ и G–6(3EtOx)₂₅₆ в области 6–580 К; термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, фазовых аномалий и высокотемпературного перехода.

Исследуемые образцы дендримеров были синтезированы в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва). Состав и структура исследуемых образцов подтверждены методами элементного анализа и ЯМР ¹H-спектроскопии. Для дендримеров было выделено в пределах повторяющегося условного звена с целью расчёта термодинамических свойств на моль этого звена и выявления наиболее общих зависимостей их от состава и структуры дендримеров.

Было установлено, что характер изменения теплоёмкости тот же, что и для серии изученных нами ранее карбосилановых дендримеров высоких генераций с различными концевыми функциональными группами. В изученной области на кривых $C_p^o = f(T)$ проявляются расстеклование, фазовые аномалии и высокотемпературное релаксационное превращение. Однако проявление этих превращений имеет некоторые особенности, связанные с природой концевых групп. Следует отметить, что все термодинамические характеристики изученных объектов воспроизводились при повторных измерениях теплоёмкости.

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоёмкость $C_p^o(T)$, энтальпия $H^o(T) - H^o(0)$, энтропия $S^o(T) - S^o(0)$ и функция Гиббса $G^o(T) - H^o(0)$ для различных физических состояний изученных дендримеров в области от $T \rightarrow 0$ до 580 К.

Был проведён сравнительный анализ температур стеклования, термодинамических свойств, в частности, остаточных («нулевых») энтропий дендримеров, изученных в настоящей работе и ранее. В качестве примера отметим, что температура расстеклования и термодинамические свойства дендримеров в большей степени зависят от природы внешнего слоя, чем от номера генерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 4.1275.2014/К).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Музафаров, Н.Г. Василенко, Е.А. Татарина и др. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. **53**(2011) 1217.
 2. А.В. Быстрова, Е.В. Паршина, Е.А. Татарина и др. *Российские нанотехнологии*. **2**(2007) 83.
-

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМАХ УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКИ ТУРБИН С ПРОТИВОДАВЛЕНИЕМ

Никифоров М.А., Гинзберг Ю.В., Сухих А.А.

ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ», Россия, Москва, ул. Красноказарменная, д.14

Данная работа представляет результаты анализа термодинамической эффективности применения органических рабочих веществ в системах генерации электрической энергии на выхлопе противоавиационных турбин малой мощности (на примере турбины Р-6-3,5/0,5). Модернизация традиционной тепловой схемы предполагает разработку и включение фреонового энергоблока параллельно сетевому подогревателю. Данная схема обеспечивает возможность увеличения вырабатываемой электрической энергии при сезонных либо других видах снижения мощности тепловых нагрузок (вплоть до полного конденсационного варианта). В качестве рабочего вещества такого энергоблока впервые рассматривается фреон RC318 (октафторциклобутан C_4F_8). Эффективность использования низкокипящих рабочих веществ в бинарных циклах была показана еще в середине прошлого века в работах Гохштейна [1]. В настоящее время, например, авторами из Санкт-Петербурга указывается на целесообразность применения бутана в энергоблоке для утилизации выхлопов ГТУ и ДВС в работе [2].

Принципиальная тепловая схема комбинированного энергоблока представлена на рис. 1., а исходные данные для ее расчета даны в табл.1.

Конфигурация рабочего цикла фреонового энергоблока изображена на рис. 2. Перегретый фреоновый пар 1, расширяясь в проточной части фреоновой турбины (Т) до состояния 2д, направляется в рекуператор (РТ), где отдает теплоту перегрева, переходя в состояние 3 на выходе из рекуператора. После процесса полной конденсации в воздушной градирне до состояния 4', жидкость нагнетается фреоновым питательным насосом (ПН) до состояния 5д, направляется в рекуператор (РТ), где нагревается до состояния 6 перегретым паром выхлопа фреоновой турбины. Далее нагретый поток (сверхкритического флюида) направляется в газонагреватель (ГН), где он водяным паром выхлопа турбины Р-6-3,5/0,5 нагревается до параметров перегретого пара (состояние 1) перед фреоновой турбиной Т.

Определение оптимального давления перед турбоагрегатом является важнейшей задачей, определяющей эффективность всего энергоблока, так как, с одной стороны, повышение начального давления вызывает увеличение разности энтальпий, срабатываемой в турбине, а с другой, увеличивает расход энергии на нагнетание конденсата. Таким образом, существует некий оптимум значений начального давления перед турбиной, соответствующий максимальному внутреннему КПД цикла. Результаты такого расчетного исследования приведены на рис. 3. Пример одного из вариантов расчета характерных точек цикла по программе NIST (USA) REFPROP9 приведен в табл.2. В результате такого анализа в качестве рабочего давления перед турбиной выбрано 6МПа.

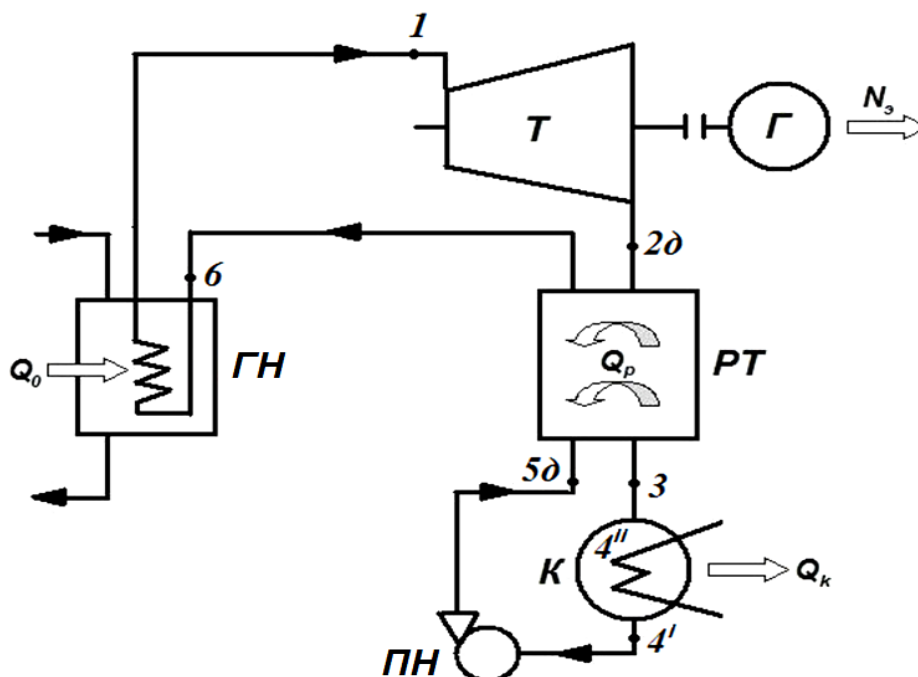


Рисунок 1. Принципиальная схема фторуглеродного теплосилового энергоблока: ГН – газонагреватель тепловой мощностью Q_0 ; Т – турбина; Г – генератор, вырабатывающий электрическую мощность $N_э$; РТ – рекуперативный теплообменник тепловой мощностью Q_p ; К – конденсатор тепловой мощностью Q_k ; ПН – питательный насос

Таблица 1. Исходные данные для расчета показателей эффективности фреонового энергоблока

Параметр	Размерность	Значение
Расход водяного пара противодавления турбины Р-6-3,5/0,5 $D_п$	кг/с	16,31
Температура питательной воды парового энергоблока $t_{пв}$	°C	160
Температура пара противодавления $t_п$	°C	226
Температура/давление начала процесса расширения в фреоновой турбине t_1/P_1	°C / МПа	206 / 6
Температура RС318 на выходе из РТ t_3	°C	35
Давление конденсации паров выхлопа Т	МПа	0,37

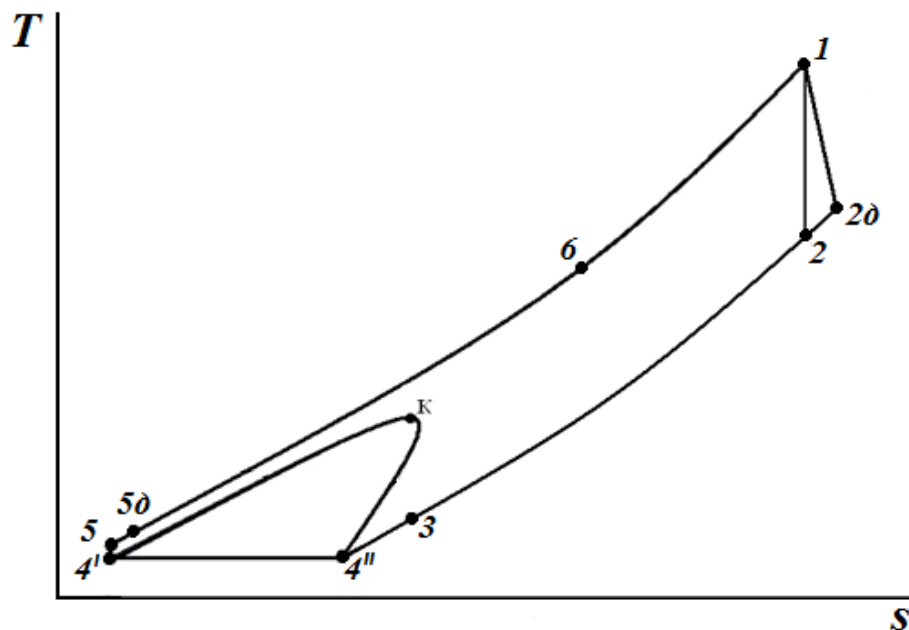


Рисунок 2. Конфигурация сверхкритического цикла фреонового энергоблока на октафторциклобутане C_4F_8 в системе утилизации тепловой нагрузки турбины с противодавлением

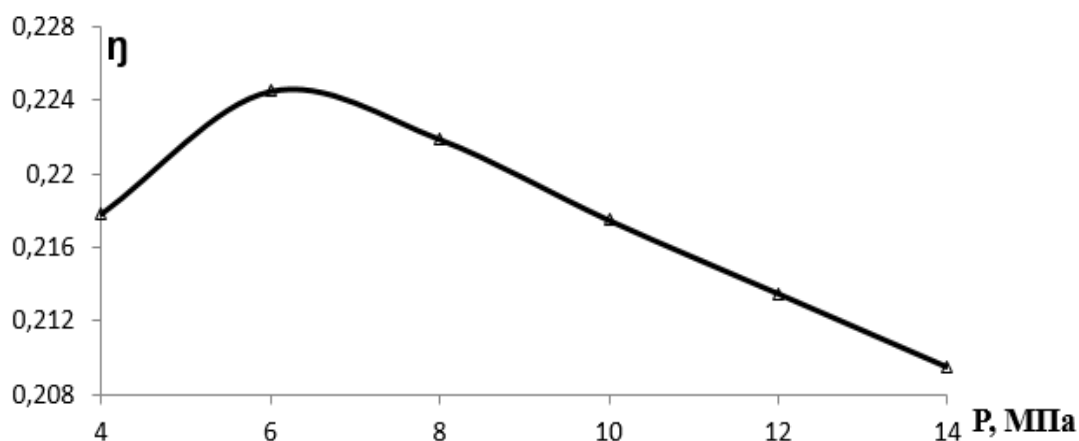


Рисунок 3. Зависимость внутреннего КПД фреонового энергоблока от давления острого пара при фиксированной температуре перед турбиной $t_1 = 206^\circ C$

Таблица 2. Параметры характерных точек цикла

Точка	Энтальпия h , кДж/кг	Энтропия s , кДж/кг	Давление p , МПа	Температура t , $^\circ C$
1	467,5	1,7043	6	206
2 _д	431,1	1,7200	0,37	138,2
3	338,8	1,4624	0,37	35,0
5 _д	237,6	1,1145	7	36,8
6	329,9	1,3818	7	90

Таблица 3. Сводная таблица показателей эффективности фреонового и комбинированного энергоблоков

Параметр	Размерность	Фреоновый энергоблок	Комбинированный энергоблок
Теплота, подведённая в цикле	МВт	37,1	42,9
Электрическая мощность	МВт	9,57	15,57
КПД брутто	%	25,8	36,3
КПД нетто	%	21,8	32,2
Удельный расход условного топлива	$\frac{2}{кВт \cdot ч}$	477	374
Удельный расход теплоты на производство электроэнергии	$\frac{кДж}{кВт \cdot ч}$	13956	9919

Особые термодинамические характеристики предлагаемого рабочего вещества: начальное и конечное состояния процесса расширения находятся в области перегретого пара, в турбине срабатываются малые разности энтальпий, значения удельных объёмов пара на выхлопе малы – позволяют проектировать компактный турбоагрегат с лопатками малой высоты и малыми потерями в проточной части.

Избыточное давление в процессе конденсации фреона R318 (0,37 МПа) исключает присосы воздуха в тракт. Данное обстоятельство позволяет исключить установку деаэрата и дает возможность использовать компактные воздушные градирни.

В результате расчетно-теоретического исследования термодинамической эффективности комбинированного энергоблока показано, что предлагаемая схема дает не только возможность противодавленческой турбине работать вне зависимости от тепловой нагрузки, но и превзойти по показателям аналогичную по мощности и параметрам пара конденсационную турбоустановку К-12-4,2 КТЗ (удельный расход теплоты на производство электроэнергии 9919 против 11983 кДж/кВт ч).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.П.Гохштейн, Г.Ф.Смирнов, В.С. Киров. *Теплоэнергетика*.1(1966)20.
2. М.А. Готовский и др. *Теплоэнергетика*.3(2012) 56.

ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ МЕТОДАМИ SEMANTICWEB

Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Трахтенгерц М.С.

Объединенный институт высоких температур РАН, Россия,

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

e-mail: trachtengerts@yahoo.com

Целью данного исследования является стандартизация процессов обмена и интеграции данных по теплофизическим свойствам в рамках **онтологического моделирования**. В работе авторов [1] рассмотрен удачный опыт использования онтологий применительно к свойствам вещества, в основном из области материаловедения. Рассматривая онтологию как элемент *SemanticWEB*, можно обеспечить доступ к многочисленным словарям и онтологиям

общенаучного содержания, таким как онтология QUIDT [2] по физическим величинам и единицам измерения или международный словарь названий химических веществ ChemSpider[3]. Онтология обеспечивает единую информационную модель для определения семантики и синтаксиса представления и единый словарь для определения смысла данных. Формализуя понятия и концепции предметной области, онтология позволяет адаптировать описание к различным схемам, используемых в БД или документах. Соответствующий пример отображения онтологии по свойствам материалов на схемы разнородных БД по теплофизическим свойствам приведен в работе [4]. Важный элемент, присущий онтологическому моделированию – возможность перманентного наращивания новых понятий, расширения перечня веществ и номенклатуры свойств.

Одно из наиболее простых определений онтологии – «семантически точное и машинно-читаемое определение сущностей и их взаимосвязей» [5]. Формализованной записи на языке OWL (WebOntologyLanguage) предшествует концептуализация предметной области средствами естественного языка. Применительно к теплофизическим данным выделяют три главных класса: «вещества», «свойства», «данные». Каждый элемент из класса «вещества» связаны с одним или несколькими названиями, формальные идентификаторы (например, CASnumber), формульное обозначение. С каждым элементом из класса «свойства» связаны его название, обозначение и единица измерения. При построении класса «данные» фиксируются: список свойств, рассматриваемых как константы; список свойств, рассматриваемых как функции; способы задания неопределенности и представления источников данных.

Наряду с тремя базовыми элементами (вещества, свойства, шаблон данных), схема должна включать древовидный справочник состояний, к которым относятся теплофизические данные. Этот перечень включает три агрегатных состояния, линии равновесия типа liquid-gas и характерные точки (тройную и критическую). Для твердого состояния возможно выделение отдельных фаз (кубической, тетрагональной, гексагональной и др). Возникают связи и ограничения в назначении свойств, в зависимости от агрегатного состояния. Например, свойство **viscosity** может использоваться лишь для веществ, находящихся в состояниях **liquid** или **gas**. Другие характеристики (например, энтальпия испарения) применимы только на фазовых границах.

Определенные осложнения связаны с многовариантностью в задании неопределенности и источника данных. Для обоих понятий возможно различное присвоение: на весь набор данных, на каждое из свойств или для каждого из значений (точек). Для неопределенности должен быть предусмотрен идентификатор, определяющий способ ее задания (среднеквадратичная, расширенная с указанием доверительного интервала и т.п.), как и само значение неопределенности.

Как следует из определения [5], вторым этапом построения онтологии является **спецификация** с записью всех связей и отношений на языке OWL. Предложенная онтология включает 11 основных классов и 2 класса потомка. Диаграмма на рис. 1 показывает связи классов, после чего приведен их перечень классов с указанием назначения и атрибутами.

Первая четверка классов определяет ключевые понятия, выделенные для представления набора данных: вещества, свойства, состояния, численные данные. Смысл большей части атрибутов достаточно понятен из их названия.

Отметим наличие двух основных классов (**Functions, DomainOfFunctions**) и двух потомков класса **Functions: ControlFunc** и **ComputingFunc**. В совокупности они решают задачу вычисления свойств по формулам при контроле допустимой области изменения аргумента и функций, а также заранее установленных соотношений между различными свойствами, которые в экспериментальных данных выполняются с точностью до некоторой

погрешности. Функции делятся на два типа: «вычислительные функции» и «контрольные функции». Вычислительные функции дополнительно содержат указание на вычисляемое свойство, тип и величину погрешности. Результатом вычисления функции является значение свойства, помещаемое в БД. Контрольные функции являются булевскими и отвечают на вопрос, выполняется ли заданное соотношение с требуемой степенью погрешности или нет. Формулы записываются с помощью языка MathML.

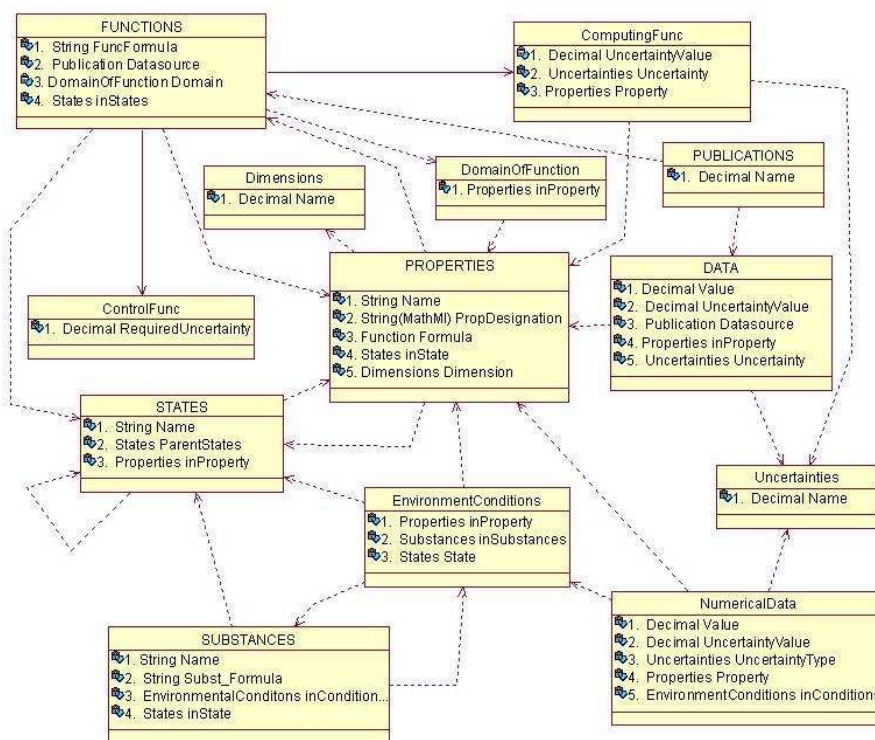


Рис. 1. Онтология предметной области «теплофизические свойства веществ»

Интеграция, то есть единообразное представление данных реализуется с помощью технологии **LinkedOpenData (LOD)**, являющуюся порождением и развитием SemanticWeb [6]. Публикация в среде LOD предоставляет значительно больше возможностей в сравнении с простым размещением данных в традиционном “webofdocuments”. В отличие от гипертекста, где *линки* связывают отдельные документы, технология связанных данных обеспечивает связи между произвольными *вещами*, отмеченными в документе посредством URI, которые могут идентифицировать любые объекты, персоны или концепции. Концепция LOD базируется на трех технологиях, каждая из которых поддерживается стандартами группы W3C: HypertextTransferProtocol (HTTP), URI (UniformResourceIdentifier) и RDF (ResourceDefinitionFramework). В качестве единой модели связанных данных предлагается RDF, некоторая модель для представления данных и метаданных, состоящая из пригодных для машинной обработки утверждений, каждое из которых имеет формальный вид «*субъект* — *предикат* — *объект*» и называется *триплетом*. RDF обеспечивает построение моделей данных, не касаясь самой семантики, отсылая за интерпретацией смысла данных к наличным в сети словарям и онтологиям.

Исходя из доступности технологий LOD, предложена следующая технологическая цепочка. Сделанная запись онтологии на языке OWL обеспечивает построение БД и пользовательского интерфейса. Все внешние документы, вне зависимости от происхождения

загружаются во вновь организованную БД, где формируется хранилище реляционных данных.

Посредством сервера D2R организуется конверсия этих данных в RDF формат при возможности их автоматического связывания с родственными данными, доступными в сети. Соединение графов модели данных, представленной RDF, с доступными словарями и онтологиями обеспечивает фундамент всей технологии публикации связанных данных. Технология успешна при работе с распределёнными знаниями за счет автоматического сцепления RDF-файлов, размещённых в сети любыми авторами с последующей возможностью найти в собранном документе сведения, которых не было ни в одной из его частей. Важным моментом в предварительной подготовке является поиск и подбор уже действующих словарей. Потенциал технологий LOD применительно к теплофизическим данным в известной степени подтверждает накопленный успешный опыт ее применения к химии, где важнейшим аспектом является интеграция данных по структуре молекул и свойствам вещества [7].

Работа выполнена при поддержке РФФИ – проект № 13-07-00218.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.О. Еркимбаев, А.Б. Жижченко, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев, Э.Е. Сон, А.Н. Сотников. *Научно-техническая информация. Сер. 2. Информационные процессы и системы.* **8** (2012) 1.
2. R. Hodgson, P.J. Keller: QUDT - Quantities, Units, Dimensions and Data Types in OWL and XML 2011. <http://qudt.org/>
3. ChemSpider. Search and share chemistry. www.chemspider.com
4. T. Ashino. *Data Science Journal.* **9** (2010) 54.
5. CWA 16200:2010 (2010). *A Guide to the Development and Use of Standards-compliant Data Formats for Engineering Materials Test Data*. Retrieved from the WWW, February 27, 2012: Management Centre: Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels.
6. А.О. Еркимбаев, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев, В.А. Серебряков, К.Б. Теймуразов. *Научно-техническая информация. Сер. 1. Организация и методика информационной работы.* **12** (2013) 1.
7. J.G. Frey, C.L. Bird. *WIREs Comput. Mol. Sci.* – doi: 10.1002/wcms.1127 (2013); <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.1127/pdf>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛАКТОНОВ В ИНТЕРВАЛЕ 298-1500 К В РАМКАХ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Туровцев В.В.^{1,2}, Емельяненко В.Н.³, Орлов Ю.Д.¹

¹ Тверской государственный университет, Россия, 170100, Тверь, ул. Желябова, 33

² Тверская государственная медицинская академия, Россия, 170100, Тверь, ул. Советская, 4.

³ Казанский федеральный университет, Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,
e-mail: turtsma@tversu.ru

Лактоны – гетероциклические соединения, широко используемые в химическом производстве. Нами были найдены термодинамические свойства ($\Delta_f H_T^0$, $\Delta_f G_T^0$, S° , C_p) лактонов с размером цикла n от 4 до 8 атомов в диапазоне 298-1500 К с учетом ангармонизма

энергетических уровней. Энтропия (S°) для $n = 4$ и 5 получена методом потока через давления пара и энтальпию испарения.

Оптимизация строения лактонов от оксациклобутан-2-она до оксациклооктан-2-она проведена методом V3LYP/6-311++G(3df,3pd) с помощью программы Gaussian 03 в базе шаровых функций (6d,10f). Сделан конформационный анализ. Для всех конформеров соединений были найдены: полная электронная энергия (E_{total}), гармонические (ω_{harm}) и ангармонические частоты (ω_{anharm}); ω_{anharm} были вычислены в рамках колебательной теории возмущений второго порядка в квартичном силовом поле (VTP2 QFF). Также были рассчитаны диагональные элементы матрицы ангармоничности $\chi_{i,i}$, и число колебательных уровней n_{max} каждой моды.

Колебательные составляющие статистических сумм каждого конформера в ангармоническом приближении (жесткий ротатор-ангармонический осциллятор) были вычислены посредством суммирования энергий уровней $E_i(v)$. Где

$$E_i(v) = hc\omega_{harm,i} \left(v + \frac{1}{2} \right) + hc\chi_{i,i} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Для всех веществ были вычислены температурные зависимости мольных долей конформеров, и с учетом оптической изомерии найдены величины энтропии, теплоемкости и температурные сдвиги в интервале 298-1500 К. Исходя из полученных экспериментальных энтальпий образования при $T = 298$ К ($\Delta_f H_{298}^0$), были скорректированы температурнезависимые составляющие $\Delta_f H_{298}^0$ и, принимая во внимание мольные доли конформеров, найдены энтальпии образования $\Delta_f H_T^0$ и свободные энергии $\Delta_f G_T^0$ циклических лактонов при температурах от 298 до 1500 К.

АНАЛИЗ ИНТЕРНЕТ – РЕСУРСОВ, ОТРАЖАЮЩИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Очков В.Ф., Устюжанин Е.Е.

*Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, Москва, 111250,
Красноказарменная 14, e-mail: evgust@gmail.com*

В докладе рассмотрены Интернет - ресурсы, содержащие информацию о теплофизических свойствах технически важных веществ. Внимание уделено таким формам, как: а) базы данных, б) электронные справочники (энциклопедии), в) пользовательские функции, г) шаблоны и д) другие.

В рамках типичных теплофизических задач ($A, B \dots$), связанных, например, с проектированием энергоустановок (ЭУК), нами исследовано программное обеспечение (ПО), которое можно, во-первых, предложить пользователю в Интернете и, во-вторых, использовать при работе с табулированными теплофизическими свойствами $R_t = (\rho, h, s, \dots)$ данного вещества применительно к установке ЭУК, здесь ρ – плотность, h – энтальпия, s – энтропия.

Решая задачу (A), пользователь – проектировщик должен вычислять значения энергетических критериев Z (термический КПД (COP), мощность турбин ($N_1, N_2 \dots$), подводимая теплота (Q) и другие параметры цикла) применительно к ЭУК; им используется

собственная программа, которая именуется как $Code_EUK(Z,Y)$, здесь $Code_EUK$ – имя программы, Y – граничные условия, представляющие собой ряд значений, в том числе:

а) (p_{t1}, T_{t1}) – параметры на входе в турбину 1,

б) термодинамические свойства $R_{cycle} = (p, T, \rho, h, s, \dots)$ рабочего тела в заданных точках цикла.

Программа $Code_EUK(Z,Y)$ создана в среде *Mathcad*. Значения R_{cycle} должны браться пользователем из внешнего источника информации. В настоящее время типичной является ситуация, когда пользователь работает с компьютером *PC*, подключенным к Интернету, и обращается к веб - сайту одной из известных организаций (Стандартинформ, Национальный институт стандартов и технологии (НИСТ), США [1], ИТФ СО РАН, ОИВТ РАН [2] и др.), где размещены наиболее распространенные *TF*– ресурсы. К последним относятся текстовые файлы, которые содержат свойства $R_t = (\rho, h, s, \dots)$ при фиксированных аргументах (p, T) для рабочего вещества ($R134a, H_2O$ и др.). Обращаясь к *TF*– ресурсу и используя необходимые опции («выбор вещества», «ввод входных данных U », ...), клиент получает значения R_t в некоторой (p, T) - области. Термин «текстовый» показывает, что *TF*– ресурс не использует компьютерную программу или *exe – file*, которые осуществляют вычисление свойств R по некоторой математической формуле (*MF*) или комплексу формул. Наш опыт [3...6] показывает, что актуальным является вопрос: «Какое программное обеспечение (ПО) можно предложить пользователю в Интернете, чтобы он мог адаптировать табулированные значения $R_t = (\rho, h, s, \dots)$ для применения в программе $Code_EUK(Z,Y)$?».

Нами разработан «вариант 1», который отвечает на поставленный вопрос, имеет вид Интернет – ресурса и связан с (ρ, p, T) – данными некоторого вещества в газовой фазе. «Таблица 1», содержащая свойства $R_t = (\rho, p, T)$, имеет прямоугольную форму, граничные аргументы $(p, T)_{max}$ и $(p, T)_{min}$ и некоторые шаги по аргументам.

На первом этапе нами была создана программа $Code_csplain(\rho, Y)$, разработанная с привлечением пакета *Mathcad*, здесь *csplain* – имя, $Y = (p, T, \dots)$ – граничные условия, представляющие собой: а) граничные аргументы $(p, T)_{max}$ и $(p, T)_{min}$, б) параметры $U = (p, T = t)$, которые пользователь вводит в $Code_csplain(\rho, Y)$ и по которым вычисляется плотность ρ , в) другие параметры.

$Code_csplain(\rho, Y)$ позволяет вычислить значение плотности $\rho(p, T)$ на основе «метода 1», предназначенного для двойной сплайн - интерполяции массива R_t . В среде *Mathcad* нами выбрана встроенная функция $cspline(x, y)$ и адаптирована для осуществления сплайн – интерполяции по узлам плотности ρ , которая представлена «таблицей 1» в условиях Y .

На втором этапе нами были произведены:

а) размещение программы $Code_csplain(\rho, Y)$ на удаленном сервере (*BS*) в форме открытого интерактивного Интернет – ресурса (*OI*),

б) выбор веб – сайта.

В качестве веб – сайта нами взят «Форум *Mathcad*», который является открытым для пользователей и действует на сервере *BS* известной фирме *PTC*.

Методической основой созданного *OI*– ресурса, который имеет форму пользовательской функции, является в общем случае алгоритм, именуемый как **открытый интерактивный алгоритм** (*OI*– алгоритм) [3]. Нами разработана определенная технология и использован ряд инструментов для создания *OI*– алгоритма, именуемого как *Algor – OI – csplain* (ρ, Y , ($https://klm$), $key(def)$), здесь «*Algor – OI*» – имя, указывающее на то, что данный алгоритм является открытым интерактивным; *csplain*– имя, которое указывает на связь алгоритма с программой $Code_csplain(\rho, Y)$ и «методом 1»; ($https://klm$) – «*URL* – адрес»; $key(def)$ – ключ/пароль.

OI– алгоритм содержит несколько компонентов, в том числе:

а) часть (1), которая связана с формулами MF , предназначенными для вычисления плотности ρ по значениям $U = (p, T)$, соответствующим *Mathcad* – кодом,

б) текстовую часть (2), включающую справочную информацию о плотности ρ вещества (массив (ρ, p, T) - данных, химическая формула вещества, комментарии к формулам MF и «методу 1», другая информация),

в) часть (3), связанную с информатикой и Интернет – технологиями.

На основе рассмотренного *OI*– алгоритма был создана пользовательская функция (*aclientfunction*) или Интернет – ресурс, который именуется как *Res – OI – csplain* $(\rho, U, (https:\backslash klm), key(def))$, здесь *Res – OI* – имя, показывающее, что данный ресурс является открытым интерактивным; *csplain*– имя, которое указывает на связь *OI*– ресурса с программой *Code – OI – csplain* (ρ, Y) и «методом 1», $U = (p, T)$ – входные данные.

Ресурс *Res – OI – csplain* $(\rho, U, (https:\backslash klm), key(def))$ предоставляет клиенту, который обратился к нему по адресу *https:\backslash klm*, ряд опций, включая:

а) «вычисление свойства $\rho(p, T)$ » при введении данных $U = (p, T)$,

б) «считывание текстовой информации», то есть копирование «текстового поля» ресурса, в том числе копирование массива (ρ, p, t) – данных.

Наряду с этими традиционными опциями нами предусмотрена еще одна опция «копирование формулы MF или кода в целом». Эта опция обеспечена благодаря использованию пакетов (*Mathcad*, «*MathcadCalculationServer*», «*MicrosoftExpressionWeb 3*»). С помощью этой опции и ключа *key(def)* клиент может скопировать «*Mathcad*– поле», которое связано с формулами MF , и поместить это поле в свой код *Code_EUK* (Z, Y) . В итоге данная пользовательская функция будет рассчитывать плотность $R_{cycle} = \rho$ в заданных точках цикла. Опция «копирование формулы MF » отсутствует в известных базах данных (ОИВТ РАН [7], Стандартиформ и др.), которые оперируют закрытыми программами (*exe-files*).

Предложен еще один вариант *OI* – ресурса, который был разработан нами в следующей форме. Второй вариант содержал программу *Code – OI – csplain* (ρ, Y) и был размещен на сервере *BS*, расположенном в НИУ МЭИ. В итоге созданный ресурс назван как *Res – OI – csplain* $(\rho, U, (http://twt.mpei.ac.ru/TTHB/Ro-p-t.xmcdz), key(def))$, здесь (<http://twt.mpei.ac.ru/TTHB/Ro-p-t.xmcd>) – «URL – адрес» ресурса. Этот вариант предоставляет пользователю ряд опций, в том числе «вычисление свойства ρ » в следующей форме. Если в задаче (*A*) пользователю необходимо рассчитать плотность ρ рабочего тела, то пользователь вставляет URL – адрес (<http://twt.mpei.ac.ru/TTHB/Ro-p-t.xmcdz>) или «ссылку», которая имеется в *OI* – ресурсе, в программу *Code_EUK* (Z, Y) . Далее разработанная нами технология предусматривает следующий набор действий:

1) пользователь обращается к ссылке и вводит входные параметры $U = (p, t)$ для функции $\rho(p, t)$ в заданной точке,

2) *OI* – ресурс автоматически передает параметры $U = (p, t)_1$ по Интернету на сервер *BS* или «облачный» сервер,

3) *OI* – ресурс вычисляет плотность $\rho(p, t)_1$ и «возвращает» это значение на *PC*.

Важным свойством данного *OI* – ресурса является то, что он не только предлагает указанные опции, но и отражает основные характеристики, которыми обладает «метод 1», в том числе: а) порядок вычислений, б) математические формулы (MF), которые легко читаются пользователем благодаря книжной нотации, применяемой в *Mathcad*. Клиент может скопировать *Mathcad* – поле этого ресурса и использовать его в своих задачах, связанных с интерполяцией по «методу 1». Реальным является вариант, в котором пользователь, владеющий *Mathcad* в общих чертах, редактирует скопированную программу (легко заменяет массив (ρ, p, T) – данных, входящих в программу *Code – OI – csplain* (ρ, Y) , на собственный массив R_{i2} , содержащий аналогичные данные (более подробные и точные величины). То есть

OI- ресурс играет роль «шаблона» (*atemplate*), который дает возможность реализовать «метод 1» в измененных условиях.

Разработан третий вариант *OI* – ресурса, который посвящен так называемым *обратным* функциям, которые отражают некоторые свойства *R* вещества применительно к задаче (*A*). Например, по отношению к плотности $\rho(p, t)$, которая задана в виде пользовательской функции, рассмотренной выше, создан *OI* – ресурс, предназначенный для следующих задач: а) вычислить давление по плотности и температуре, б) вычислить температуру по плотности и давлению. В докладе рассмотрены инструменты *Mathcad*, с помощью которых *OI* – ресурс позволяет вычислять функции $p(\rho, t)$ и $t(\rho, p)$.

На сервере *BS*, который создан авторами совместно со специалистами НИУ МЭИ, ОИВТ РАН и ООО «Триеру» (www.trie.ru), предлагается большое количество «облачных» шаблонов, посвященных теплофизическим свойствам рабочих веществ.

Облачные функции и шаблоны, которые предназначены для расчета свойств *R* веществ и описаны в данном докладе, базируются на инновационной Интернет – технологии и позволяют эффективно организовать расчет свойств *R* рабочих тел применительно к энергетическим и прочим объектам. Предложены *OI*- ресурсы, предназначенные для вычисления свойств рабочих веществ теплоэнергетики [4].

Известный подход, который нацелен на включение в память *PC* разнородной информации, охватывающей *все* свойства и *все* возможные вещества, является нереальным по нашему мнению. Нам представляется реальным следующий подход: справочную информацию о свойствах *R* следует размещать в форме *OI*- ресурсов (облачные шаблоны, пользовательские функции), которые позволяют вычислять свойства $R(p, T)$ и представлены на «раскрученных» веб - сайтах.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
2. Интернет портал ОИВТ РАН (<http://www.oivtran.ru/portal/index.html>)
3. В.Ф. Очков, Е.Е. Устюжанин, В.Е. Знаменский. *Труды Академэнерго*. **9**(2010) 23.
4. Очков В.Ф., Орлов К.А., Знаменский В.Е. *Новое в российской электроэнергетике*. **6** (2011) 40. (<http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/WSPHB/Ochkov-Znamensky-Web-Rankine.html>)

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ДАННЫХ О СВОЙСТВАХ НАСЫЩЕННОЙ ВОДЫ IAPWS-IF95 В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ: ПЛОТНОСТЬ И ДАВЛЕНИЕ

Устюжанин Е.Е., Очков В.Ф., Ко Ч. К.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, Москва, 111250,
Красноказарменная 14, e-mail: evgust@gmail.com

Рассмотрена комбинированная скейлинговая модель (*CM*), которая удовлетворяет масштабной теории критических явлений (МТ) и описывает плотности жидкости и газа (ρ_l, ρ_g) на линии насыщения с помощью соотношений:

$$\rho_l = (f_d + f_s + 1)\rho_c, \quad (1)$$

$$\rho_g = (f_d - f_s + 1)\rho_c, \quad (2)$$

где $f_s = (\rho_l - \rho_g)/(2\rho_c)$ - параметр порядка, $f_d = (\rho_l + \rho_g)/(2\rho_c) - 1$ – средний диаметр.
 Функции f_d и f_s представлены в следующей форме, предложенной в [1]:

$$f_s = B_{s0}\tau^\beta + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta} + B_{s2}\tau^{\beta+2\Delta} + B_{d3}\tau^2 + B_{d4}\tau^3, \quad (3)$$

$$f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau^{1-\alpha+2} + B_{d2}\tau^{1-\alpha+2\Delta} + B_{s3}\tau^2 + B_{s4}\tau^3, \quad (4)$$

где $\tau = (T_c - T)/T_c$ – относительная температура, Δ и 2Δ – поправки Вегнера для первого и второго неасимптотических членов, $C = (B_{si}, B_{di})$ – регулируемые коэффициенты.

Для представления P_s выбрана комбинированная модель (СМР), предложенная в [2] как сумма скейлинговой и регулярной частей

$$F(\tau, D, B) = F_{scale}(\tau, D, B_p') + F_{reg}(\tau, D, B_p''), \quad (5)$$

где $D = (\alpha, P_c, T_c)$ – критические характеристики, $B = (B_p', B_p'')$ – регулируемые коэффициенты.

Скейлинговый компонент $F_{scale}(\tau, D, B_p')$ опирается на МТ и представлен разложением

$$F_{scale}(\tau, D, B_p') = \ln(P_s/P_c) = B_{p0}\tau^{2-\alpha} + B_{p1}\tau^{2-\alpha+\Delta} + B_{p2}\tau^{2-\alpha+2\Delta} + B_{p3}\tau, \quad (6)$$

где Δ – неасимптотическая экспонента (aWegner - поправка).

Комбинированная модель (1) записана в форме [3]

$$F(\tau, D, B) = \ln(P_s/P_c) = F_{scale}(\tau, D, B_p') + B_{p4}\tau^5 + B_{p5}\tau^7 + B_{p6}\tau^9, \quad (7)$$

где $B_p'' = (B_{p4}, B_{p5}, B_{p6})$.

Регулируемые коэффициенты, $C = (B_{si}, B_{di})$, $B = (B_p', B_p'')$, моделей СМ и СМБ были определены путем нелинейной статистической обработки исходных (ρ_l, ρ_g, T) – и (P_s, T) – данных, представляющих табулированные значения IF- 95 [3] в интервале $\tau = 10^{-3} \dots 0,4$. Критические характеристики D были определены на этапе статистической обработки исходных данных и составили: $\rho_c = 321.915 \text{ кг/м}^3$, $P_c = 22.083 \text{ МПа}$, $T_c = 647.18 \text{ К}$, $\beta = 0.34594$, $\alpha = 0.1324$.

Отметим, что выбранные литературные данные о плотности были дополнены нами (ρ_l, ρ_g, T) – точками, которые получены из табулированных значений путем небольшого систематического смещения по плотности ($\pm 0,2 \%$) по отношению к литературным значениям. Указанное дополнение внесено в целях моделирования рассеяния точек в интервале 635 – 646 К (рис. 1). Отклонение, $\delta\rho_l$, %, данных о плотности IF- 95 от величин, полученных с помощью модели СМ в жидкой фазе, лежат в диапазоне от -0.25 % до 0.12 % при температурах ($T = 635 \dots 646$) К (рис. 1).

Модель СМР удовлетворительно согласуется с исходными (P_s, T) – данными. Авторы [3] дали пределы погрешности $\delta P_{s,exp}$ для указанных данных в интервале температур от 273.15 до 646 К; эти пределы показаны на рис. 2. Локальные отклонения указанных (P_s, T) – данных от модели СМР приведены на рис. 2.

На основе модели СМ были насчитаны (ρ_l, ρ_g, T) – данные (табл. 1) при табулированных значениях температуры (T_i) в интервале $10^{-5} < \tau < 10^{-2}$ с малым шагом; часть этих значений относится к области экстраполяции по отношению табличным значениям [3]. В том же интервале с помощью СМР найдены табулированные значения P_s , а также производных dP_s/dT и d^2P_s/dT^2 (табл. 1).

Нами был выполнен расчет свойств $(P_s, dP_s/dT, d^2P_s/dT^2)$ с помощью модели $P_s(T)$, рекомендованной в [3]. Сравнение с данными (табл. 4) привело к следующим выводам. Во – первых, при температуре 647.096 К, рекомендованной как T_c в [3], значение $d^2P_s/dT^2 =$

0,00739 МПа/К² является конечным; этот результат, противоречащий МТ, объясняется тем, что модель $P_s(T)$ относится к интерполяционным моделям, и она не опирается на положения МТ. Во – вторых, при температуре 647.18 К, включенной в модель $СМР$ как T_c , значение $d^2P_s/dT^2 = 0,00771$ МПа/К² является также конечным в отличие от бесконечной величины d^2P_s/dT^2 , полученной с помощью модели $СМР$. В - третьих, $(P_s, dP_s/dT, T)$, отвечающие модели $P_s(T)$, удовлетворительно согласуются с величинами, найденными с помощью модели $СМР$, а значения d^2P_s/dT^2 систематически завышены по сравнению с величинами, рассчитанными на основе модели $СМР$.

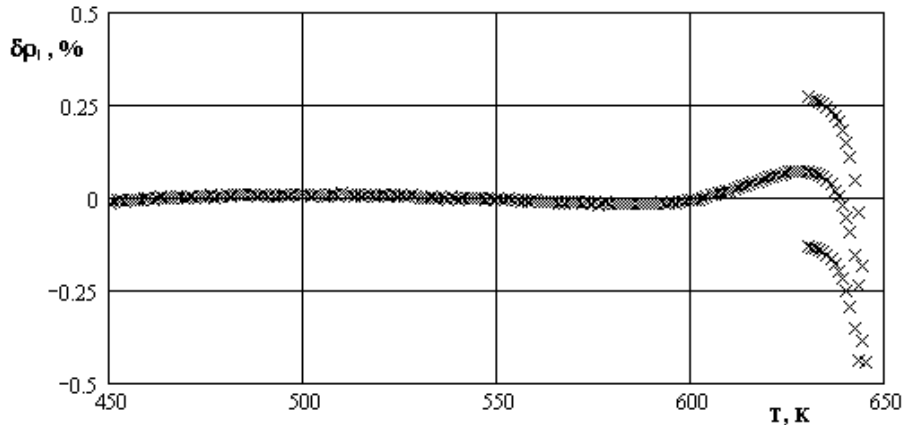


Рис. 1. Отклонения $\delta\rho$, %, исходных (ρ, T) - данных от значений, полученных с помощью модели $СМ$ в жидкой фазе

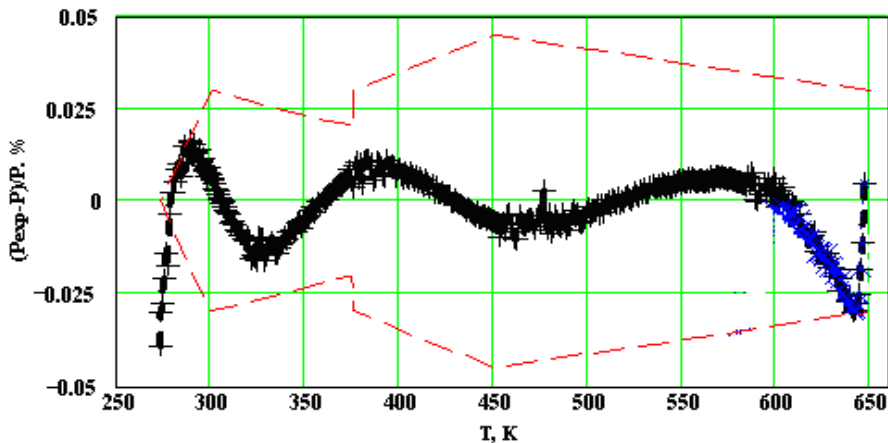


Рис. 2. Отклонение исходных P_s, T - данных от значений, полученных на основе модели $СМР+$ - относительные отклонения δP_s , %, - - - - пределы погрешности

Таблица 1. Значения $\rho_l, \rho_g, P_s, dP_s/dT$ и d^2P_s/dT^2 , полученные по моделям $СМ$ и $СМР$

T, K	τ	$\rho_l,$ кг/м ³	$\rho_g,$ кг/м ³	$P_s,$ МПа	$dP_s/dT,$ МПа/К	$d^2P_s/dT^2,$ МПа/К ²
645.15	3.137e-3	422.579	226.486	21.556	0,2573	0,003089
646.15	1.592e-3	400.797	245.94	21.814	0,2604	0,003229
646.35	1.282e-3	394.948	251.293	21.866	0,2611	0,003267
646.55	9.735e-4	388.126	257.603	21.918	0,2617	0,003311

646.75	6.644e-4	379.746	265.447	21.970	0,2624	0,003368
646.85	5.099e-4	374.586	270.328	21.996	0,2628	0,003404
646.95	3.554e-4	368.299	276.323	22.023	0,2631	0,003450
647.00	2.781e-4	364.472	279.998	22.036	0,2633	0,003480
647.05	2.009e-4	359.884	284.428	22.049	0,2634	0,003518
647.1	1.236e-4	353.955	290.192	22.062	0,2636	0,003572
647.11	1.082e-4	352.496	291.617	22.065	0,2637	0,003587
647.12	9.271e-5	350.894	293.183	22.067	0,26374	0,003603
647.13	7.726e-5	349.109	294.932	22.070	0,26377	0,003623
647.14	6.181e-5	347.075	296.929	22.072	0,26381	0,003647
647.15	4.635e-5	344.677	299.288	22.075	0,26385	0,003677
647.16	3.09e-5	341.684	302.242	22.078	0,26388	0,003720
647.17	1.545e-5	337.454	306.428	22.080	0,26392	0,003794
647.175	1.055e-5	321.929	321.905	22.081	0,26396	0,004065

В докладе обсуждаются прикладные сравнительные результаты, связанные с известными моделями, а также вопросы размещения в Интернете на сайте <http://twf.mpei.ac.ru> ряда разработок, полученных в данном исследовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Е. Устюжанин, В.В. Шишаков, П.В. Попов, В.А. Рыков, М.Л. Френкель. *Вестник МЭИ* 6 (2011)167.
2. Е.Е. Устюжанин, В.В. Шишаков, И.М. Абдулагатов, В.А. Рыков, П.В. Попов. *Вестник МЭИ*. (2012) 67.
3. W.Wagner, A. Pruss. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **31**, 2(2002)387.

ПЛОТНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ, СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Филиппов В.В.¹, Ягодин Д.А.¹, Борисенко А.В.², Попель П.С.³,
Шуняев К.Ю.¹, Гельчинский Б.Р.¹

¹Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург,
ул.Амундсена, 101. E-mail: vvfilipov@mail.ru

²Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, Россия,
Екатеринбург, ул. Мира, 9. E-mail: 712988@mail.ru

³Уральский государственный педагогический университет, Россия, Екатеринбург, пр.
Космонавтов, 26. E-mail: pspopel@mail.ru

Эвтектический расплав свинец–висмут – перспективный теплоноситель для ядерных энергетических установок на быстрых нейтронах. Привлекательными особенностями этого сплава являются высокая плотность, позволяющая усилить естественным образом защиту окружающей среды от радиоактивных излучений, и более высокая химическая инертность, по сравнению с натриевым теплоносителем. Многие теплофизические характеристики эвтектического расплава свинец–висмут достаточно хорошо изучены. Однако значительное расхождение между полученными результатами, а иногда и очень ограниченный температурный интервал измерений требуют новых точных измерений с целью получения

достоверных данных о температурной зависимости теплофизических свойств в широком диапазоне температур.

В данной работе были измерены плотность, вязкость, скорость ультразвука и электросопротивление эвтектического расплава свинец–висмут в интервале от эвтектической температуры до 1400 К.

Плотность сплавов была определена с помощью γ -метода. Установка и метод измерения плотности были подробно описаны в работе [1]. В основе метода лежит известная формула ослабления потока γ -квантов образцом плотности d :

$$I = BI_0 \exp(-\mu dl), \quad (1)$$

где I_0, I - интенсивности пучка γ -квантов до и после образца, соответственно; l - длина пути γ -квантов в образце; μ - массовый коэффициент ослабления, который зависит от химического состава образца и энергии γ -кванта, и B - фактор накопления, зависящий от геометрии установки. Точность определения плотности не превышает 1.0 %.

Кинематическая вязкость ν была измерена методом затухающих крутильных колебаний. Расчет ν проведен численным решением уравнения [2]

$$f(\nu) = \operatorname{Re}(L) + \frac{\delta}{2\pi} \operatorname{Im}(L) - 2I \left(\frac{\delta}{\tau} - \frac{\delta_0}{\tau_0} \right) = 0, \quad (2)$$

$$L = -2\nu m \beta \frac{J_2(\beta)}{J_1(\beta)} + 4\pi d R^2 \frac{k^2}{\nu^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{th}(\vartheta_n H / 2)}{\mu_n^2 \vartheta_n^3}, \quad (3)$$

где $\operatorname{Re}(L)$ и $\operatorname{Im}(L)$ – действительная и мнимая части функции трения; I – момент инерции подвесной системы; δ и τ – декремент затухания и период колебаний подвесной системы с расплавом; δ_0, τ_0 – декремент затухания и период колебаний подвесной системы без расплава; m, R и H – масса, радиус и высота образца; J_1 и J_2 – бесселевы функции I рода 1-го и 2-го порядков соответственно; $\beta = R\sqrt{(\delta + 2\pi i)/\tau\nu}$; $k = \delta/\tau + 2\pi i/\tau$; $i = \sqrt{-1}$; μ_n – характерные числа, определяемые из уравнения $J_1(\mu_n R) = 0$; $\vartheta_n^2 = \mu_n^2 - (\beta/R)^2$. Точность определения вязкости составляет около 2.5 %.

Скорость распространения ультразвука v_s измерена импульсно-фазовым методом. Он основан на прямых измерениях длины волны λ и частоты f звука и последующем расчете скорости его распространения по формуле

$$v_s = \lambda f. \quad (4)$$

Детали установки и метод измерения скорости звука в жидких сплавах описаны в работе [3]. Точность измерения v_s оценивается в $\pm 0.3\%$.

Удельное электросопротивление ρ сплавов измерено методом вращающегося магнитного поля. Наиболее полное теоретическое обоснование данного метода дано А. Р. Регелем [4]. Уравнение для расчета электросопротивления цилиндрических образцов радиуса R и высотой H имеет вид:

$$\rho = \frac{KI^2 HR^4}{\varphi}, \quad (5)$$

где K – константа прибора, определяемая по металлам с известным удельным электрическим сопротивлением, I – сила тока в катушке статора создающего вращающееся магнитное поле, φ – угол поворота образца. Точность определения электросопротивления составляет около 3%.

Температурные зависимости плотности, динамической вязкости, скорости ультразвука и удельного электросопротивления эвтектического расплава свинец–висмут приведены на рис.

1-4. На рисунках представлены для сравнения результаты, приведенные в обзоре [5], а также данные более поздних работ [6-9]. Отклонение наших данных для всех исследованных свойств от результатов, приведенных в обзоре [5], не превышает заявленных погрешностей на всем исследованном интервале температур.

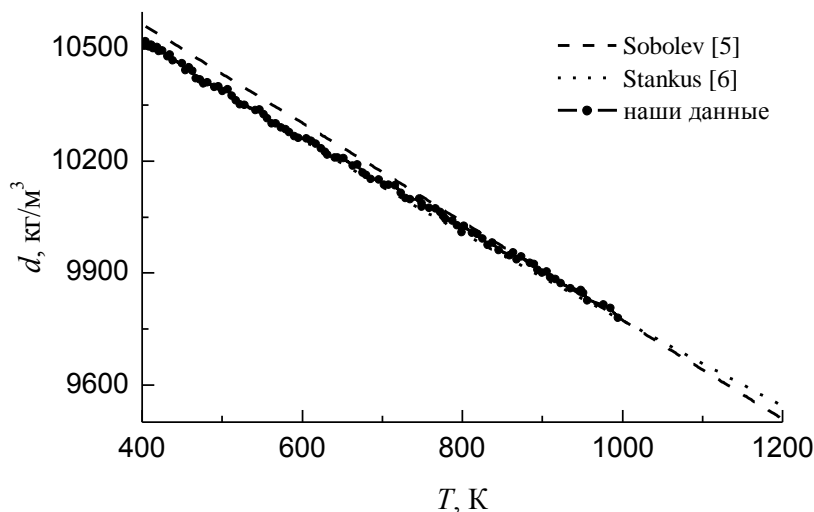


Рис. 1. Температурная зависимость плотности эвтектического расплава Pb-Bi

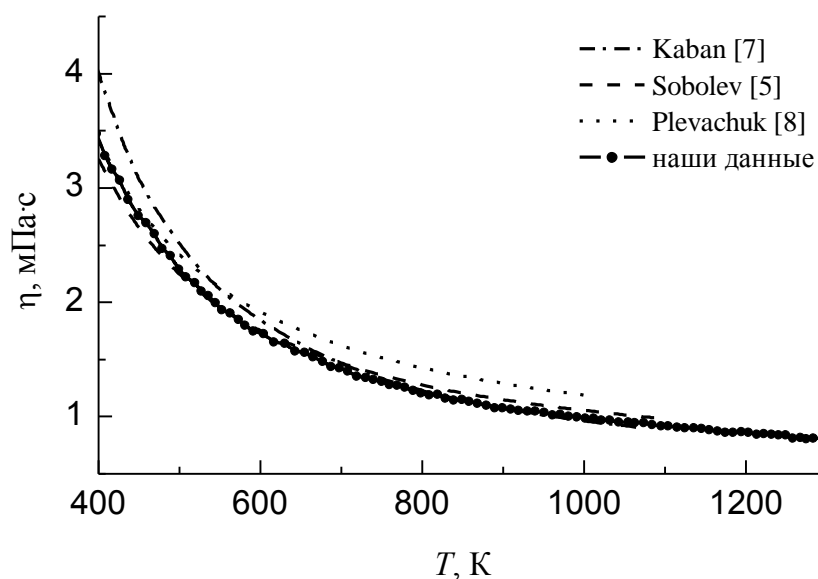


Рис. 2. Температурная зависимость кинематической вязкости эвтектического расплава Pb-Bi

На температурной зависимости скорости ультразвука и удельного электросопротивления обнаружена аномалия вблизи эвтектической температуры. Температура данной аномалии T_a определялась как точка, ниже которой температурные производные скорости ультразвука и удельного электросопротивления отклоняются от постоянных значений. Наблюдаемую аномалию мы связываем с образованием группировок из атомов висмута, связанных направленными ковалентными связями, при низких температурах. Увеличение температуры приводит к разрушению данных группировок.

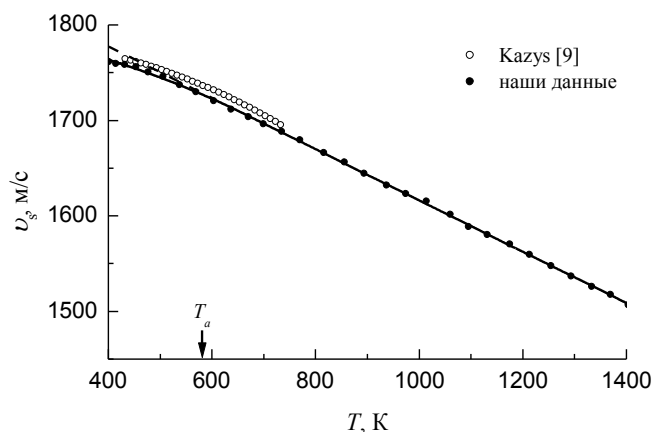


Рис. 3. Температурная зависимость скорости ультразвука в эвтектическом расплаве Pb-Bi

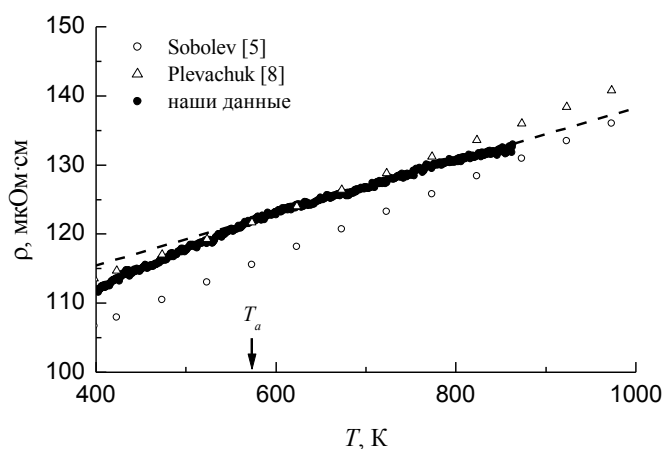


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления эвтектического расплава Pb-Bi

Полученные данные по плотности, динамической вязкости, скорости ультразвука и удельного электросопротивления эвтектического расплава свинец–висмут можно рекомендовать в качестве справочных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-01126-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Sivkov, D. Yagodin, P. Popel, et al. *Mater. Sci. Eng. A*. **449–451** (2007) 578.
2. Е.Г. Швидковский. *Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов*. Гостехиздат, М., 1955.
3. В.В. Филиппов. *Расплавы*. **2** (2013) 54.
4. А.Р. Регель. *Журн. технич. физики*. **18** (1948) 1511.
5. V. Sobolev. *J. Nucl. Mater.* **362** (2007) 235.
6. S.V. Stankus, R.A. Khairulin, A.G. Mozgovoy, et al. *J. Phys.: Conf. Ser.* **98** (2008) 062017.
7. I. Kaban, W. Hoyer, Yu. Plevachuk and V. Sklyarchuk. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 6335.
8. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, S. Eckert, G. Gerbeth. *J. Nucl. Mater.* **373** (2008) 335.
9. R. Kazys, A. Voleisis, R. Sliteris et al. *IEEE Sensors J.* **6** (2006) 1134.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ C–NO₂ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Храпковский Г.М., Николаева Е.В., Егоров Д.Л., Нгуен Ван Бо,
 Шамов А.Г.

*Казанский национальный технологический университет, Россия,
 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 72, e-mail: shamov@kstu.ru*

С использованием гибридного метода теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования 45 ароматических нитросоединений, в молекулах которых имеются водородсодержащие заместители: нитротолуолов, нитроанилинов, нитрофенолов. Для соединений, для которых имеются экспериментальные данные по энтальпиям образования в газообразном состоянии, результаты расчёта удовлетворительно согласуются с термодимическими значениями. Квантово-химическая оценка энтальпий образования ароматических радикалов позволила также оценить энергии диссоциации связи C–NO₂. Основные результаты расчёта представлены в табл. 1, 2, 3. С использованием полученных данных проанализированы особенности влияния молекулярной структуры на изменение в ряду энтальпий образования и энергий диссоциации C–NO₂ в изученных соединениях.

Таблица 1. Энтальпии образования нитротолуолов, нитроанилинов и нитрофенолов по данным метода B3LYP/6-31G(d,p) (ккал/моль)

Соединение	ΔH_f^0	Соединение	ΔH_f^0	Соединения	ΔH_f^0
о-нитротолуол	11.6	о-нитроанилин	15.1	о-нитрофенол	-27.5
м-нитротолуол	9.0	м-нитроанилин	18.2	м-нитрофенол	-21.6
п-нитротолуол	8.6	п-нитроанилин	15.9	п-нитрофенол	-22.9
2,3-динитротолуол	18.7	2,3-динитроанилин	24.5	2,3-динитрофенол	-16.9
2,4-динитротолуол	9.9	2,4-динитроанилин	10.8	2,4-динитрофенол	-29.7
2,5-динитротолуол	10.3	2,5-динитроанилин	13.3	2,5-динитрофенол	-27.7
2,6-динитротолуол	15.0	2,6-динитроанилин	10.9	2,6-динитрофенол	-22.4
3,4-динитротолуол	17.8	3,4-динитроанилин	25.0	3,4-динитрофенол	-13.0
3,5-динитротолуол	7.0	3,5-динитроанилин	16.3	3,5-динитрофенол	-22.2
2,3,4-тринитротолуол	27.6	2,3,4-тринитроанилин	30.1	2,3,4-тринитрофенол	-10.3
2,3,5-тринитротолуол	19.4	2,3,5-тринитроанилин	25.3	2,3,5-тринитрофенол	-14.6
2,3,6-тринитротолуол	23.8	2,3,6-тринитроанилин	23.1	2,3,6-тринитрофенол	-9.3
2,4,5-тринитротолуол	21.4	2,4,5-тринитроанилин	22.2	2,4,5-тринитрофенол	-17.2
2,4,6-тринитротолуол	16.3	2,4,6-тринитроанилин	10.1	2,4,6-тринитрофенол	-21.6
3,4,5-тринитротолуол	25.9	3,4,5-тринитроанилин	33.9	3,4,5-тринитрофенол	-3.6

Отмечено, что для соединений, в молекулах которых имеется одна нитрогруппа, изменение энтальпии образования в ряду изомеров зависит от двух основных факторов. Первым из них является прямое полярное сопряжение донорных заместителей (метильная группа, гидроксильная группа, аминогруппа) с сильным акцептором (нитрогруппа). Вторым важным фактором, влияющим на величину энтальпии образования, является внутримолекулярная водородная связь, существенно снижающая величину энтальпии образования. Прямое полярное сопряжение может проявляться при 1,2- и 1,4-расположении заместителей. Относительно сильнее оно проявляется в *n*-изомерах. Наиболее сильная внутримолекулярная водородная связь, как известно, имеется в о-нитрофеноле [1,2]. В о-

нитротолуоле энтальпия образования возрастает вследствие взаимодействия (отталкивания), занимающих значительный объем заместителей (метильная).

Таблица 2. Энтальпии образования радикалов, образующихся при разрыве связи C–NO₂ в нитротолуолах, нитроанилинах и нитрофенолах по данным метода B3LYP/6-31G(d,p) (ккал/моль)

Радикал	Положение разрыва связи C–NO ₂	ΔH_f^0	Радикал	ΔH_f^0	Радикал	ΔH_f^0
о-нитротолуол	2	73.4	о-нитроанилин	83.8	о-нитрофенол	43.3
м-нитротолуол	3	73.4	м-нитроанилин	82.9	м-нитрофенол	42.6
п-нитротолуол	4	73.9	п-нитроанилин	84.4	п-нитрофенол	43.8
2,3-динитротолуол	2	70.9	2,3-динитроанилин	81.0	2,3-динитрофенол	41.3
2,3-динитротолуол	3	72.9	2,3-динитроанилин	76.2	2,3-динитрофенол	34.3
2,4-динитротолуол	2	68.8	2,4-динитроанилин	76.8	2,4-динитрофенол	38.0
2,4-динитротолуол	4	72.3	2,4-динитроанилин	76.6	2,4-динитрофенол	34.1
2,5-динитротолуол	2	69.0	2,5-динитроанилин	78.9	2,5-динитрофенол	39.7
2,5-динитротолуол	5	71.7	2,5-динитроанилин	74.7	2,5-динитрофенол	32.4
2,6-динитротолуол	2(6)	71.4	2,6-динитроанилин	75.8	2,6-динитрофенол	44.9
3,4-динитротолуол	3	70.7	3,4-динитроанилин	77.8	3,4-динитрофенол	39.3
3,4-динитротолуол	4	71.5	3,4-динитроанилин	81.5	3,4-динитрофенол	41.7
3,5-динитротолуол	3(5)	69.2	3,5-динитроанилин	78.3	3,5-динитрофенол	39.3
2,3,4-тринитротолуол	2	79.9	2,3,4-тринитроанилин	87.8	2,3,4-тринитрофенол	50.1
2,3,4-тринитротолуол	3	74.1	2,3,4-тринитроанилин	75.0	2,3,4-тринитрофенол	34.9
2,3,4-тринитротолуол	4	81.3	2,3,4-тринитроанилин	87.9	2,3,4-тринитрофенол	46.4
2,3,5-тринитротолуол	2	70.1	2,3,5-тринитроанилин	79.5	2,3,5-тринитрофенол	41.3
2,3,5-тринитротолуол	3	72.3	2,3,5-тринитроанилин	75.1	2,3,5-тринитрофенол	34.7
2,3,5-тринитротолуол	5	79.7	2,3,5-тринитроанилин	84.9	2,3,5-тринитрофенол	43.7
2,3,6-тринитротолуол	2	72.6	2,3,6-тринитроанилин	76.5	2,3,6-тринитрофенол	46.4
2,3,6-тринитротолуол	3	77.0	2,3,6-тринитроанилин	72.0	2,3,6-тринитрофенол	39.6
2,3,6-тринитротолуол	6	79.1	2,3,6-тринитроанилин	85.7	2,3,6-тринитрофенол	46.4
2,4,5-тринитротолуол	2	78.5	2,4,5-тринитроанилин	86.5	2,4,5-тринитрофенол	48.8
2,4,5-тринитротолуол	4	73.6	2,4,5-тринитроанилин	77.3	2,4,5-тринитрофенол	36.3
2,4,5-тринитротолуол	5	72.7	2,4,5-тринитроанилин	73.3	2,4,5-тринитрофенол	32.8

			тринитроанилин		тринитрофенол	
2,4,6-тринитротолуол	4	76.6	2,4,6-тринитроанилин	73.2	2,4,6-тринитрофенол	39.9
2,4,6-тринитротолуол	2 (6)	70.4	2,4,6-тринитроанилин	72.1	2,4,6-тринитрофенол	43.2
3,4,5-тринитротолуол	4	73.0	3,4,5-тринитроанилин	82.3	3,4,5-тринитрофенол	43.8
3,4,5-тринитротолуол	3 (5)	80.2	3,4,5-тринитроанилин	87.2	3,4,5-тринитрофенол	49.7
NO ₂	-	5.7				

Указанные факторы влияют на изменение энтальпий образования в рядудинитросоединений и тринитросоединений. При этом следует отметить, что наиболее значительное увеличение энтальпии образования проявляется при 1,2- и 1,2,3- расположении в молекулах нитрогрупп. Изменение прочности связи C–NO₂ также происходит под влиянием, указанных выше, электронных и стерических факторов. Максимальное значение энергий диссоциации связи C–NO₂, по данным расчёта наблюдается для о-нитрофенола и его производных. С другой стороны, заметное увеличение прочности связи расчет предсказывает при 1,4-расположении донорных и акцепторных заместителей.

Таблица 3. Энергии диссоциации связи C–NO₂ нитротолуолов, нитроанилинов и нитрофенолов по данным метода B3LYP/6-31G(d,p) (ккал/моль)

Радикал	Положение разрыва связи C–NO ₂	D(C–N)	Соединение	D(C–N)	Соединение	D(C–N)
о-нитротолуол	2	67.5	о-нитроанилин	74.5	о-нитрофенол	76.4
м-нитротолуол	3	70.1	м-нитроанилин	70.4	м-нитрофенол	69.9
п-нитротолуол	4	71.0	п-нитроанилин	74.3	п-нитрофенол	72.5
2,3-динитротолуол	2	57.9	2,3-динитроанилин	62.1	2,3-динитрофенол	63.9
2,3-динитротолуол	3	59.9	2,3-динитроанилин	57.4	2,3-динитрофенол	56.9
2,4-динитротолуол	2	64.6	2,4-динитроанилин	71.6	2,4-динитрофенол	73.4
2,4-динитротолуол	4	68.1	2,4-динитроанилин	71.5	2,4-динитрофенол	69.5
2,5-динитротолуол	2	64.4	2,5-динитроанилин	71.3	2,5-динитрофенол	73.1
2,5-динитротолуол	5	67.1	2,5-динитроанилин	67.1	2,5-динитрофенол	65.8
2,6-динитротолуол	2 (6)	62.1	2,6-динитроанилин	70.6	2,6-динитрофенол	72.9
3,4-динитротолуол	3	58.6	3,4-динитроанилин	58.5	3,4-динитрофенол	57.9
3,4-динитротолуол	4	59.5	3,4-динитроанилин	62.2	3,4-динитрофенол	60.3
3,5-динитротолуол	3 (5)	67.9	3,5-динитроанилин	67.7	3,5-динитрофенол	67.1
2,3,4-тринитротолуол	2	58.0	2,3,4-тринитроанилин	63.4	2,3,4-тринитрофенол	66.0
2,3,4-тринитротолуол	3	52.2	2,3,4-тринитроанилин	50.7	2,3,4-тринитрофенол	50.9
2,3,4-тринитротолуол	4	59.4	2,3,4-тринитроанилин	63.5	2,3,4-тринитрофенол	62.3
2,3,5-тринитротолуол	2	56.4	2,3,5-тринитроанилин	59.9	2,3,5-тринитрофенол	61.6

тринитротолуол			тринитроанилин		тринитрофенол	
2,3,5-тринитротолуол	3	58.6	2,3,5-тринитроанилин	55.5	2,3,5-тринитрофенол	55.0
2,3,5-тринитротолуол	5	66.0	2,3,5-тринитроанилин	65.3	2,3,5-тринитрофенол	64.0
2,3,6-тринитротолуол	2	54.5	2,3,6-тринитроанилин	59.1	2,3,6-тринитрофенол	61.5
2,3,6-тринитротолуол	3	58.9	2,3,6-тринитроанилин	54.6	2,3,6-тринитрофенол	54.6
2,3,6-тринитротолуол	6	61.1	2,3,6-тринитроанилин	68.3	2,3,6-тринитрофенол	61.4
2,4,5-тринитротолуол	2	62.8	2,4,5-тринитроанилин	70.0	2,4,5-тринитрофенол	71.7
2,4,5-тринитротолуол	4	57.9	2,4,5-тринитроанилин	60.7	2,4,5-тринитрофенол	59.2
2,4,5-тринитротолуол	5	57.0	2,4,5-тринитроанилин	56.8	2,4,5-тринитрофенол	55.8
2,4,6-тринитротолуол	4	66.0	2,4,6-тринитроанилин	68.9	2,4,6-тринитрофенол	67.2
2,4,6-тринитротолуол	2 (6)	59.8	2,4,6-тринитроанилин	67.8	2,4,6-тринитрофенол	70.5
3,4,5-тринитротолуол	4	52.8	3,4,5-тринитроанилин	54.1	3,4,5-тринитрофенол	53.1
3,4,5-тринитротолуол	3 (5)	60.0	3,4,5-тринитроанилин	59.0	3,4,5-тринитрофенол	59.0

Относительно сильнее этот эффект проявляется нитроалилинов, в связи с тем, что аминогруппа обладает наиболее сильно выраженными акцепторными свойствами [1]. С другой стороны, при 1,2- и 1,2,3-расположении нитрогрупп, наблюдается значительное снижение прочности связи C–NO₂ в ряду изученных соединений. Учитывая, что при механизме реакции, связанном с разрывом C–NO₂ энергия активации почти не отличается от энергии диссоциации рвущейся связи, полученные данные могут быть использованы для оценки энергии активации термического разложения изученных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Ю. Орлова. *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Химия, Л., 1973.
2. В.А. Пальм. *Введение в теоретическую органическую химию*. Высшая школа, М., 1974.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ ХРОМА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ca_2GeO_4

Шушунов А.Н.¹, Горшков О.Н.¹, Смирнова Н.Н.¹, Князев А.В.¹, Чигиринский Ю.И.¹,
Ефимов Н.Н.²

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23.*

E-mail: anshu@unn.nifti.ru

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: info@igic.ras.ru*

Материалы, имеющие оливиновую структуру, находят широкое применение в различных областях науки и техники как исходный материал для солнечных систем [1] и в качестве лазерной среды [2,3]. Получение в этих материалах требуемых свойств и эффектов часто связано с присутствием в структуре ионов переходных металлов. Они могут входить в кристаллическую решетку как структурные единицы или как легирующая добавка. Как правило, исследования термодинамических свойств веществ с подобной структурой проводятся для образцов высокой степени легирования. В то же время, сведения о свойствах слабо легированных соединений со структурой оливина практически отсутствуют.

Целью данной работы было изучение термодинамических свойств образцов Ca_2GeO_4 низкой степенью легирования ионами Cr^{+4} ($\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$). Выбор объектов для исследования обусловлен тем, что $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$ перспективен как материал для создания на его основе усилителей для оптоволоконных линий связи, работающих на длинах волн около 1.4 мкм. Он является изоструктурным аналогом форстерита (Mg_2SiO_4). Форстерит, легированный ионами Cr является коммерчески доступным лазером. Однако ионы хрома входят в его кристаллическую решетку в двух зарядовых состояниях 3+ и 4+. Этот факт во многом определяет трудности в исследовании его свойств. Кроме того, ионы хрома встраиваются в Ca_2GeO_4 только в зарядовом состоянии 4+.

Образцы Ca_2GeO_4 были синтезированы по стандартной методике с помощью твердофазной реакции исходных компонентов CaO , GeO_2 и Cr_2O_3 как легирующая добавка в шихте. Анализ конечного продукта реакции был проведен методами РФА и спектроскопии отражения.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости четырех образцов Ca_2GeO_4 , легированных ионами Cr^{+4} с концентрацией Cr_2O_3 в исходной шихте (0.5, 1.0, 1.75, 2.5) мол. % в диапазоне температур от 6 до 350 К.

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения АС и ДС-намагниченности PPMS-9 фирмы «Quantum Design» в ЦКП ИОНХ РАН (абсолютная чувствительность при измерении ДС-намагниченности $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$ Гс·см³, при измерении АС-намагниченности $\pm 2 \cdot 10^{-8}$ Гс·см³).

Методом вакуумной адиабатической калориметрии было установлено, что теплоемкость образцов изменяется с температурой не монотонно и демонстрирует две аномалии в интервале температур (7 - 14) К и (230 – 245) К. Ранее было показано [4], что в интервале температур от 11 до 350 К у Ca_2GeO_4 (в отсутствие примесей) на температурной зависимости теплоемкости аномалии не наблюдаются, а результаты структурных измерений методами РСА подтвердили постоянство оливиновой структуры в диапазоне температур от 100 до 300 К. Введение легирующей добавки в Ca_2GeO_4 приводит к изменению температурной зависимости теплоемкости $C_p^0 = f(T)$ во всем интервале температур. Установлено, что значения C_p^0 возрастают с увеличением содержания Cr_2O_3 в исходной шихте при сохранении

вида кривых $C_p^0=f(T)$. Отметим, что при концентрации Cr_2O_3 1.75 мол.% наблюдается полное совпадение теплоемкостей образцов беспримесного и легированного германата кальция с исчезновением аномалий в ходе теплоемкости у последнего.

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p^0(T)$, $H^0(T)-H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T)-H^0(0)$ соединений в кристаллическом состоянии в интервале от $T \rightarrow 0$ до 350 К.

Известно, что аномалии в ходе $C_p^0=f(T)$ подобных материалов связаны с возникновением упорядоченности в магнитной подрешетке структуры соединений [1, 5]. Предположено, что исследуемый материал обладает свойствами близкими к антиферромагнитным.

Магнитная природа аномального поведения температурной зависимости теплоемкости образцов $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Cr}$, относительно нелегированного Ca_2GeO_4 , подтверждается результатами измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в исследуемом интервале температур. Показано, что результаты калориметрических исследований и по магнитной восприимчивости коррелируют в области температур аномалий.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dachs, C.A. Geiger, V. von Seckendorff, M. Grodzicki *J. Chem. Therm.* **39** (2007) 906.
2. V. Petricevic, A.B. Bykov, J.M. Evans, R.R. Alfano *Opt Lett.* **21** (1996) 1750.
3. S. Kuck *Applied Physics B.* **72**(2001) 515.
4. A.N. Shushunov, O.N. Gorshkov, N.N. Smirnova, N.V. Somov, Yu.I. Chigirinskiy, A.B. Bykov, A.V. Nezhdanov *J. Chem. Therm.* (to be published).
5. К.М. Хёрд *Успехи физических наук.* **142** (1984) 331.

INFLUENCE TiO_2 AND Ag TO EXCHANGE OF DENSITY WATER AND HYDRAZINE

Tilloeva T.R.¹, Zoirov H.A.², Zaripova M.A.², Safarov M.M.¹, Iman Bahromy Manish³

¹Dushanbe branch of SMU (Moscow power energy Institute), Tajikistan, Dushanbe

²Tajik technical university after named by M.S.Osimi, Tajikistan, Dushanbe

³Institute water problems, hydrology and ecology AS Republic of Tajikistan, Dushanbe.

E-mail: mahmad1@list.ru

TiO_2 thin films and Ag/ TiO_2 nanoparticles were prepared by CVD and plasma bombardment method. XRD results showed the presence of nanoparticles in TiO_2 matrix. SEM image confirmed of Ag nanoparticles. XPS analysis was utilized to study the chemical state of the Ag/ TiO_2 nanostructure. Formation of Ag/ TiO_2 nanoparticles led to the reduction of roughness of the samples from 0,72nm to 0,61nm. Ag/ TiO_2 nanoparticles represented greater hydrophilicity under UV illumination and visible light compared with TiO_2 - TiO_2 thin films and Ag/ TiO_2 nano-particles showed an inhibition for proliferation of the bacteria on their surfaces. TiO_2 as a pollution control and self-cleaning material has attracted interest in the past decades and has been widely used due to its photocatalysis and hydrophilicity properties [1]. Fabrication process was started by cleaning the substrate through the standard Radio Corporation of America (RCA) method ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ solution with volume ratio of 1:1:5) and then rinsed in deionized water. TiO_2 layer was deposited on glass substrate using an atmospheric pressure chemical vapor depositing (CVD) system at temperature 250°C. TiCl_4 was used as the main precursor to form titanium dioxide. Argon gas was

used for delivery of the solution from a bubbler into the chamber. Ar flow rates during the deposition were kept at 200 Sccm. Oxygen was also introduced into the chamber by a separate inlet with flow rate of 400 Sccm. In this process crystalline TiO₂ nanostructured layer was formed on the substrate. After this process 40nm thickness of Ag layer was deposited on the TiO₂ coated substrate. The mechanism of photo – induced hydrophilicity of TiO₂ has been investigated by many researchers. As a result, it was revealed that preferential adsorption of water molecules on the photogenerated defective sites on the surface lead to the formation of highly hydrophilic TiO₂ thin film surfaces. The density of liquids studied as a function of temperature and pressure. Existing methods for the experimental determination of the density of liquids at different temperatures and pressures is divided into two main groups: the piezometric and hydrostatic weighing. Hydrostatic weighing method is based on determining the weight of the solid body in the air, water and the sample liquid. Density of the test liquid is calculated by the formula:

$$\rho_s = \frac{G_1 + G_3 - G_2}{G_1 + G_5 - G_5} (\rho_{water} - \rho_{air}) + \rho_{air}, \quad (1)$$

Where, G₁ - Solid weight in air; G₁ - Solid weight in air; G₃ - weight of the suspension wire to the sample liquid; G₄ - weight solids from the suspension in water of the wire; G₅ - weight suspension of wire water. Accuracy by this method a liquid density of 0.001%. In the method of variable volume piezometer certain mass m isothermal fluid is compressed in the piezometer to accurately known volume V g:

$$\rho = m/V. \quad (2)$$

The amount of liquid in the piezometer during the experiment remained constant, the volume occupied by the fluid varies with pressure. The mercury level is fixed by changing the voltmeter at the time of closing one of the contacts with mercury. The volume of the piezometer to each of the contacts accurately measured. Since in this case the fluid has a low compressibility for a noticeable change in volume necessary to take measurements for larger amounts of fluid.

REFERENCE

1. K. Gan, *Surf. Technol.* **191** (2005) 155.
-

СЕКЦИЯ 3

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ ГРАФИТА И АЛМАЗА В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Башарин А.Ю.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, Москва, ул.Ижорская, д. 13, стр. 2. E-mail: abasharin@bk.ru*

Настоящая работа посвящена фундаментальным основам превращений в углероде. В поведении конденсированного углерода в области высоких температур достаточно много загадочного. С одной стороны имеются многочисленные экспериментальные наблюдения аномального расширения, выпучивания, разбухания микрокристаллических графитов с дефектной структурой при нагреве электрическим током, в [1] приведены фотографии поверхности разрушенных пропусканием тока образцов графита МПГ-7, из которых видно, как они «текут» в области разрушения образцов, нагретых до температуры 3630-3740 К при давлении окружающей среды 1 бар. В то же время для совершенного квазимонокристаллического графита (ВОПГ) изменений в структуре графита и особенностей на температурной зависимости энтальпии не обнаружено вплоть до 3800 К [2].

Ряд авторов, вслед за Виттекером [3], связывал наблюдаемые явления с твердофазным переходом I рода графита к линейно-цепочечному углероду - карбину. Была предложена фазовая диаграмма углерода с областью карбина и серией тройных точек графит-карбин-жидкость выше 2800 К. Они считали, что карбин, в который переходит графит, может быть расплавлен при давлении 1 бар, но в импульсных экспериментах из-за медленной динамики перехода графит плавится при более высокой температуре (условно 5000 К), чем карбин (условно 4000 К). Отмечалась корреляция температуры такого «плавления» со скоростью нагрева углерода и медленной динамикой перехода графит-карбин. С этой точки зрения графит метастабилен выше температуры перехода в карбин. Молекулярно-динамические расчеты плавления графита продемонстрировали медленную динамику по сравнению с плавлением металлов [4]. Выдвинуто предположение, что в импульсных экспериментах графит перегревается выше температуры плавления, и, по логике, температура 4800 К должна лежать на спинодали перегретого графита. Это находится в противоречии с классическими представлениями, обобщенными фазовой диаграммой Банди и подтвержденными нашими тщательными исследованиями не только плавления, но, что важно затвердевания и конденсации углеродного пара высокого давления, которые никак не связаны ни с возможными твердофазными переходами, ни с динамикой плавления и сводятся к тому, что ВОПГ равновесно плавится, а пар равновесно кристаллизуется в жидкую каплю, а не в твердую частицу, только при давлении выше примерно 10 МПа и температуре 4800 К [5].

Во всей этой полемике относительно высокотемпературного поведения графита содержится рациональное зерно. Это представление о переходе графита в области температур выше 3500 К к некому полимерному состоянию, правда необходимо признать, что бесспорных доказательств наличия именно перехода I рода графит-карбин, также, как и серьезного анализа причин аномального расширения углерода, в литературе так и не было представлено.

Графит в равной мере можно считать и кристаллом и часто сетчатым полимером, сложенным из графеновых макромолекул. Одиночная двумерная макромолекула графита, получившая название «графен» достаточно эластична. Показано, что располагаясь на твердой поверхности, она образует сетчатую систему складок. Похожие складки образуются на базисной грани НОРГ в результате механического стресса, без плавления графита. Все это говорит об эластичности не только графена, но и тонких слоев графита из макромолекул, связанных слабыми п-связями. С точки зрения физики полимеров такое поведение, по сути, проявление складчатой конформации графеновой макромолекулы.

В настоящей работе приведены экспериментальные доказательства того, что в области высоких температур графит переходит в вязкотекучее состояние, которое, по Френкелю, характеризуется тем, что макромолекулы как целое могут перемещаться друг относительно друга.

Расплавив дисперсный НОРГизчастиц с размерами 5-100 мкм на грани (111) природного алмаза импульсом лазера (мощностью 3 Дж, длительностью 1 мс) в атмосфере гелия с давлением 30 МПа, превышающим давление в тройной точке углерода графит-жидкость-пар, впервые удалось «заморозить» процесс прохождения волны плавления по частице графита. Переплав дисперсного вещества на высокотеплопроводной подложке, а алмаз имеет рекордную теплопроводность 2 кВт/мК, схож с процессом закалки частично расплавленной металлической частицы на медном барабане.

Утоненный шлиф переплавленного образца, изготовленный методом сфокусированного ионного пучка, исследовался с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения TITAN 200/300.

Результат микроскопических исследований области переплава, прилегающей к алмазу с атомным разрешением, оказался просто поразительным. Оказалось, что графит перед фронтом плавления не только способен изгибаться, но и схлопывается, сворачивается в клубки, а за фронтом плавления переходит в аморфное состояние. Важно, что картина микродифракции от графитовой частицы даже с областями предплавления не дает рефлексов карбина. Известно, что карбин характеризуется межплоскостными расстояниями в районе 0.4 нм. Такие значения характерны для закристаллизованного жидкого углерода. Там карбиновые цепочки играют существенную роль, не давая графеновым слоям сблизиться до расстояния 0.335 нм, характерного для графита. Подобным образом, по Касаточкину, карбонизируются переходные формы углерода. То есть, если бы карбин образовался до плавления графита, а не в результате плавления, это было бы обнаружено.



Рис. 1. Результат прохождения фронта плавления по частице графита: стрелки – фронт плавления, 1-затвердевшее вязкотекучее состояние графита

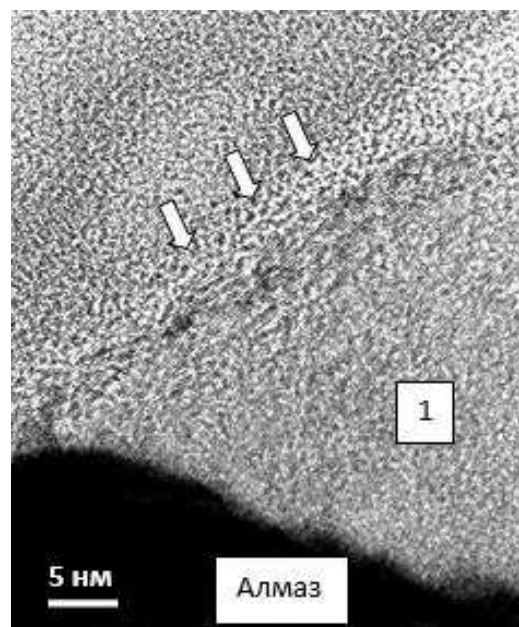


Рис. 2. Затвердевшее вязкотекучее состояние алмаза (1): стрелки – фронт плавления, 2-переплав графита

Но еще более удивительным было то, что и в алмазе, частично графитированном при контакте с жидким углеродом были найдены подобные состояния, как показывает изучение

изображений в проходящих электронах с высоким разрешением. Для алмаза оказалось в основном характерно состояние статистического клубка, а не складчатые каркасные формы, как для графита.

Описанные формы углерода в графите и алмазе, прошедших высокотемпературную обработку возникли не в результате интенсивного дефектообразования в расплавлении, а суть одно из релаксационных состояний, а именно вязкотекучее, которые наряду с фазовыми и агрегатными присущи исключительно полимерам.

Сильная зависимость релаксационного состояния графита от длительности воздействия, возможно, объясняет обсуждаемые в литературе динамические закономерности, без привлечения гипотезы карбина. Наблюдения «плавления» графита при атмосферном давлении вполне вероятно были наблюдениями его перехода в вязкотекучее состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.И. Асиновский, А.В.Кириллин, А.В. Костановский. *УФН*. **172,8** (2002) 931.
2. Л.М. Бучневидр. *ТВТ*. **25,6**. (1987)1120.
3. A.G. Whittaker. *Nature*. **276**(1978) 695.
4. Н.Д.Орехов, В.В. Стегайлов. *ТВТ*. **52,2**(2014) 220.
5. А.Ю. Башарин, М.В. Брыкин и др. *ТВТ*.**42, 1**(2004)64.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ЦЕЗИИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ПЕРЕХОДОМ ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА ИЗ 6S В 5D СОСТОЯНИЕ

Воробьев В.С.¹, Грушин А.С.², Новиков В.Г.²

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

²Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН,
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.4.

Методом среднего атома (квазизонная модель) показано, что холодная кривая цезия имеет два минимума-первый при относительно малых плотностях $\rho \sim 0.3$ г/см³ и второй при значительно больших плотностях $\rho \sim 6.2$ г/см³. Наличие первого минимума приводит к появлению обычного фазового перехода пар-жидкость, параметры которого вместе с критической точкой согласуются в данными эксперимента [1]. Появление второго минимума на холодной кривой связано с 6s-5d переходом валентного электрона, приводящего к скачкообразному изменению объема атома [2]. Следствием этого является появление второго фазового перехода с критической точкой при температуре $T \sim 6400$ К, плотности $\rho \sim 5.3$ г/см³ и давлении $P \sim 61000$ атм. В этих условиях цезий находится в плазменном состоянии. При этом вырожденная неидеальная плазма со средним зарядом ионов $Z \sim 1.5$ и плотностью $\rho \sim 3$ г/см³ скачком переходит в высокоионизованное состояние $Z \sim 3.5$ и плотностью ~ 6.5 г/см³.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф.Кожевников. *ЖЭТФ*.**97**(1990) 541.
2. R. Sternheimer. *Phys. Rev.* **28**(1950)135.

ЗАКАЛКА ЖИДКОГО УГЛЕРОДА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Дождиков В.С., Башарин А.Ю., Левашов П.Р.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13, стр. 2. E-mail: vdozh@ihed.ras.ru*

В настоящее время авторами ведется интенсивный поиск путей практического использования жидкого углерода. Анализ ситуации с жидкими металлами и сплавами показывает, что одним из таких направлений может быть закалка жидкого углерода. С фундаментальной точки зрения определение значений скорости закалки жидкости и предельного переохлаждения расплава расширяют наши представления о веществе и связаны с его основополагающими свойствами. Аморфные металлы и сплавы обладают твердостью, отличными трибологическими свойствами, необычными магнитными свойствами и находят практическое применение, как и наноккомпозиты, получаемые при отжиге аморфизованных жидких сплавов. Широко используется также пленочный аморфизованный углерод, получаемый магнетронным напылением и другими методами [1, 2], а отожженный аморфный углерод дает весьма необычные структуры [3].

Особый интерес представляет структура быстрозакаленного вещества, однако при этом надо помнить, что не всегда структура жидкости тождественна структуре аморфного вещества, закаленного из расплава.

В данной работе жидкий углерод закаливался в результате расплавления дисперсного высокоориентированного графита (ВОПГ) непосредственно на грани (111) природного алмаза импульсом лазера (мощностью 3 Дж, длительностью 1 мс) в атмосфере гелия с давлением 30 МПа, превышавшем давление в тройной точке углерода графит---жидкость---пар. В результате контакта жидкого углерода с изначально холодной алмазной подложкой, он затвердевал в различных твердых формах, в том числе и в аморфной. Определение структуры затвердевшего углерода проводилось на шлифе образца в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения TITAN 200/300. Шлифы вырезались перпендикулярно подложке, приваривались ионами галлия к медной сетке электронного микроскопа и утонялись по самой передовой на сегодня технологии сфокусированного ионного пучка в сдвоенном электрон-ионном растровом микроскопе Helios.

На межфазной границе алмазная подложка-переплав, рассмотренной с атомным разрешением, в области переплава, были обнаружены участки с аморфной структурой, при этом алмаз подложки не был графитизирован. Этот вывод можно сделать по наличию характерных точечных рефлексов, соответствующих алмазной решетке, на картине дифракции электронов от подложки, отсутствию точечных рефлексов и размытому «галю» на дифракционной картине от переплава. На значительном удалении от подложки наблюдался рост сферолитов графита.

Возможности in-situ диагностики в эксперименте сильно ограничены пространственным разрешением аппаратуры, поскольку толщина полученной в эксперименте аморфизованной области составляет лишь десятки нанометров. Определение структуры ближнего порядка вещества является весьма непростой задачей, что связано с малостью объема вещества. Кроме того, существует вероятность частичного отжига аморфного вещества.

Учитывая все это, была поставлена задача исследовать особенности образования аморфного углерода, структуру жидкости и закаленного углерода в условиях, близких к экспериментальным, методами молекулярной динамики (МД).

Одним из определяющих параметров процесса образования аморфного углерода при закалке является ее скорость [4]. Это объясняется тем, что аморфное состояние не является равновесным состоянием, поэтому образование аморфного вещества сильно зависит от кинетики процесса. В литературе широко представлены работы по закалке жидкого углерода

методами МД [5-13], проводится сравнение структуры полученных таким образом аморфных образцов со структурой аморфного углерода, получаемого промышленными способами [5, 8, 11, 12]. В отличие от аморфных металлов и сплавов, при получении которых характерные скорости закалки составляют 10^6 – 10^{10} К/с, для получения аморфного углерода эти скорости существенно выше: 10^{14} – 10^{16} К/с [10, 11]. Именно при таких высоких скоростях закалки жидкого углерода структура аморфных образцов, полученных методами МД достаточно хорошо совпадает со структурой промышленных аморфных пленок, полученных, например, магнетронным напылением.

В результате МД-расчетов на первом этапе необходимо было оценить скорости закалки слоев жидкого углерода, находящихся на различных расстояниях от границы с алмазной подложкой и сравнить их с имеющимися литературными данными. Очевидно, что по мере удаления от границы скорость закалки должна падать, что должно привести к изменению структуры закаленного углерода. Возможно, это один из эффектов, приводящих к появлению самых разных твердых форм углерода, обнаруженных в эксперименте.

При проведении классического МД-моделирования использовался известный пакет программ LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [14].

Ячейка моделирования представляла собой прямоугольный параллелепипед с периодическими граничными условиями, внутри которого находятся 20328 атомов углерода. Размеры ячейки: $39 \times 90.6 \times 39$ Å (X × Y × Z). Силы взаимодействия между атомами углерода описывались эмпирическим потенциалом Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order (AIREBO) [15], который относится к классу координационных многочастичных потенциалов, учитывающих образование и разрыв ковалентных химических связей между ближайшими соседями. Вдоль оси Y ячейка моделирования условно разделялась на две части. В нижней части располагалась подложка из алмаза при температуре 300 К, а в верхней – жидкий углерод при температуре 6600 К. Для того, чтобы убедиться, что в верхней части ячейки углерод перед началом моделирования находился в жидком состоянии, был рассчитан средний квадрат смещения частиц. Известно, что в жидкости эта величина линейно зависит от времени, а наклон этой линии пропорционален коэффициенту самодиффузии. Моделирование проводилось в статистическом ансамбле NPH, позволяющем поддерживать давление в ячейке примерно 7 ГПа без внешнего обмена тепловой энергией. Для создания эффекта большого холодного объема подложки алмаза в средней части подложки был организован искусственный сток тепла. Для этого температура 1/10 средней области алмазной подложки поддерживалась на уровне 300 К с помощью термостата Berendsen.

В начальный момент моделирования холодная подложка и расплавленный углерод начинали активно обмениваться теплом. Благодаря очень высокой теплопроводности алмаза происходило резкое охлаждение жидкого углерода (закалка), при этом сама подложка также разогревалась, но не настолько, чтобы расплавился алмаз. На рис. 1 показаны графики изменения температуры двух плоских слоев жидкого углерода (T16, T17) толщиной 3.6 Å в зависимости от времени моделирования. Середины слоев T16 и T17 расположены на расстояниях 5.3 Å и 8.9 Å от границы алмазной подложки.

На начальном этапе графики изменения температур T16, T17 практически линейны. Для жидкого углерода принято оценивать скорость закалки V по времени охлаждения расплава до температуры 3000 К [10]. Тогда $V_{T16} = 1.2 \times 10^{15}$ К/с, а $V_{T17} = 0.9 \times 10^{15}$ К/с, что согласуется с характерными скоростями закалки при аморфизации углерода [6, 11]. Таким образом, при удалении от подложки скорость закалки падает. Очевидно, что на значительном удалении скорость уменьшается настолько, что, возможно, приводит к образованию наблюдаемых кристаллических сферолитных форм.

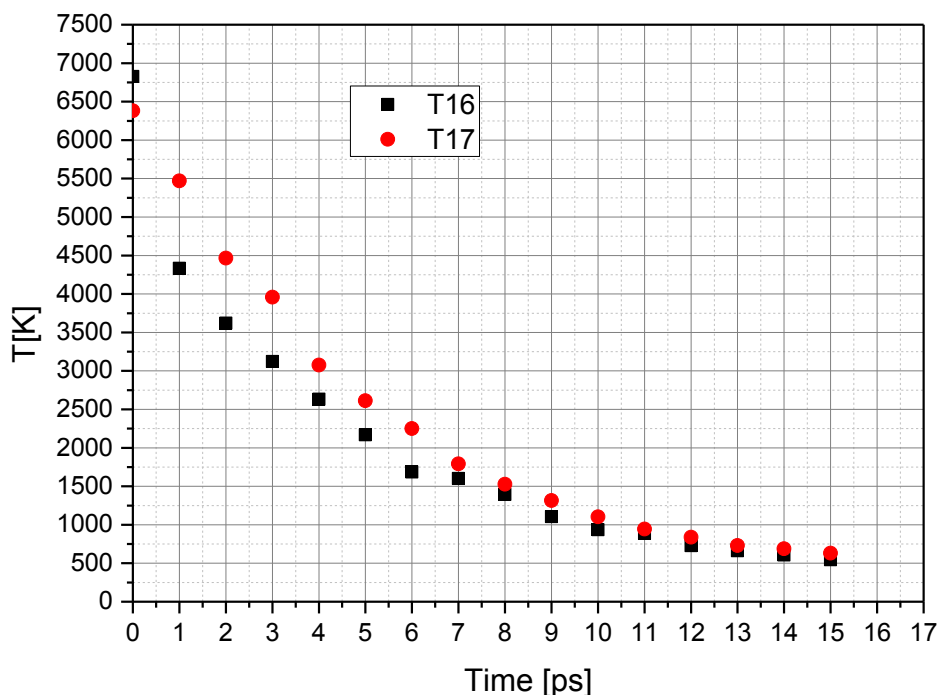


Рис. 1.

В дальнейшем предполагается определить основные структурные параметры аморфного углерода и сравнить их с аналогичными параметрами для жидкого углерода, а также с литературными данными.

Таким образом, разработан метод закалки жидкого углерода путем лазерного плавления дисперсного графита на алмазной подложке и получен образец аморфного углерода, закаленного из расплава углерода в изобарных условиях при давлении 30 МПа.

Методом МД-моделирования произведена оценка скорости закалки жидкого углерода и показано уменьшение этой скорости при удалении от подложки, что объясняет образование в эксперименте наряду с аморфным кристаллического углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Robertson. *Phys. Stat. Sol. (a)*. **205**(2008)2233.
2. C. Casiraghi, J. Robertson, A.C. Ferrari. *Materials today*. **10** (2007) 44.
3. D.W.M. Lau, D.G. McCulloch, N.A. Marks, N.R. Madsen, A.V. Rode. *Phys. Rev. B*. **75** (2007) 233408.
4. N.A. Marks. *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties*. London: Springer, 2010.
5. C.Z. Wang, K.M. Ho. *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1184.
6. Th. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, G. Jungnickel. *Diamond and Related Materials*. **3** (1994) 462.
7. D.A. Drabolt, P.A. Fedders, P. Stumm. *Phys. Rev. B*. **49** (1994) 16415.
8. N.A. Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 768.
9. N.A. Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello. *Phys. Rev. B*. **54** (1996) 9703.
10. N.A. Marks. *Phys. Rev. B*. **56** (1997) 2441.
11. N.A. Marks, N.C. Cooper, D.R. McKenzie, D.G. McCulloch, P. Bath, S.P. Russo. *Phys. Rev. B*. **65** (2002) 075411.

12. C. Mathioudakis, G. Kopidakis, P.C. Kelires, C.Z. Wang, K.M. Ho. *Phys. Rev. B.* **70** (2004) 125202.
13. B.-J. Lee, J.W. Lee. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* **29** (2005) 7.
14. S. Plimpton. *J Comp Phys*, **117** (1995)1.
15. S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *J ChemPhys*, **112** (2000) 6472.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Левашов П.Р., Князев Д.В., Минаков Д.В., Ченцов А.В.

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

²Московский физико-технический институт (государственный университет),
Россия, 141700, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.

E-mail: pasha@ihed.ras.ru

В работе обсуждаются результаты моделирования термодинамических, транспортных и оптических свойств веществ при плотностях порядка нормальной для данного вещества и температурах до 10 эВ посредством первопринципных методов, не использующих для своей работы эмпирических данных, за исключением фундаментальных констант. Используются метод функционала плотности и квантовой молекулярной динамики, реализованные в программном пакете VASP [1]. Для сравнения с доступными экспериментальными данными по термодинамическим свойствам привлекаются справочные теплофизические величины, а также все типы имеющихся ударно-волновых данных: по ударному сжатию сплошных и пористых образцов, по адиабатическому расширению, по квазиизоэнтропическому сжатию и по измерению скорости звука за фронтом ударной волны. В моделировании участвуют металлы (алюминий, медь, серебро, золото) и дейтерий. Исследуются как термодинамические (уравнение состояния, фазовые переходы), так и транспортные свойства (комплексная диэлектрическая проницаемость, коэффициент теплопроводности), результаты сравниваются с существующими моделями. В большинстве случаев достигается хорошее согласие с экспериментальными данными. Обсуждаются текущие достижения по моделированию теплофизических свойств, а также ближайшие перспективы, связанные с развитием суперкомпьютерных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kresse G., Hafner J. *Phys. Rev. B.* **47** (1993) 558.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ СЖАТИИ

Магомедов М.Н.

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН,
Россия, 367003, Махачкала, пр-т Шамиля, д. 39-а. E-mail: mahmag4@mail.ru

Зависимость свойств вещества от давления изучается уже давно, но до сих пор осталась неясной зависимость коэффициента теплового объемного расширения: $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_P$, и теплоемкости (C_v и C_p) от величины гидростатического давления (P) вдоль различных

изотерм. В связи с этим в данной работе предложен сравнительно простой метод, позволяющий рассчитать, как уравнение состояния, так и изменение всех теплофизических свойств при сжатии кристалла вдоль изотермы. Расчеты, проведенные для ОЦК железа, показали хорошее согласие с экспериментальными оценками.

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса, имеющего вид [1, гл. 3]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры.

Тогда температуру Дебая можно определить в виде [1, гл. 2; 2]:

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний» атомов:

$$A_w = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}, \quad (3)$$

m – масса атома, \hbar – постоянная Планка, k_n – первое координационное число, $c = [6 k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, k_p – коэффициент упаковки структуры, V и N – объем и число атомов в кристалле.

Тогда, используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять:

$$\frac{F}{N} = \left(\frac{k_n}{2} \right) D \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где Θ_E – температура Эйнштейна, которая связана с Θ соотношением [3]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, $U(R) = (aR^b - bR^a)/(b-a)$, где $R = r_0/c$ – линейная плотность кристалла.

Исходя из (2)-(4) можно рассчитать решеточные свойства кристалла при данных значениях V/N и T , если известны параметры межатомного потенциала (1) и структура кристалла.

Для расчетов возьмем кристалл железа ($m = 55.847$ а.м.у.) с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой: $k_n = 8$, $k_p = 0.6802$. ОЦК структура железа была выбрана потому, что при высоких P - T -условиях железо переходит в β -фазу, структура которой менее плотная, чем грани центрированная кубическая (ГЦК) структура γ -фазы или гексагональная плотно упакованная (ГПУ) структура ε -фазы [4]. Тройная (γ - ε - β) точка на P - T -диаграмме железа имеет параметры: $P = 37$ GPa = 370 kbar и $T = 1550$ K [4].

Параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса (1) для железа, определенные по методу, описанному в [1, гл. 3], равны:

$$r_0 = 2.4775 \times 10^{-10} \text{ м}, D/k_B = 12576.7 \text{ К}, a = 2.95, b = 8.26. \quad (5)$$

Тогда параметры модели при $V/V_0 = R^{-3} = 1$ будут равны:

$$V_0 = N_A [\pi / (6 k_p)] r_0^3 = 7.0494 \text{ см}^3/\text{mole}, K_R = 0.1415 \text{ К}, A_w(1) = 1.6703 \text{ К}, \\ \Theta_E(1) = 306.055 \text{ К}, \Theta(1) = 408.073 \text{ К}, \gamma(1) = 1.702, q(1) = 7.874 \times 10^{-3}, \\ z(1) = 1.718.$$

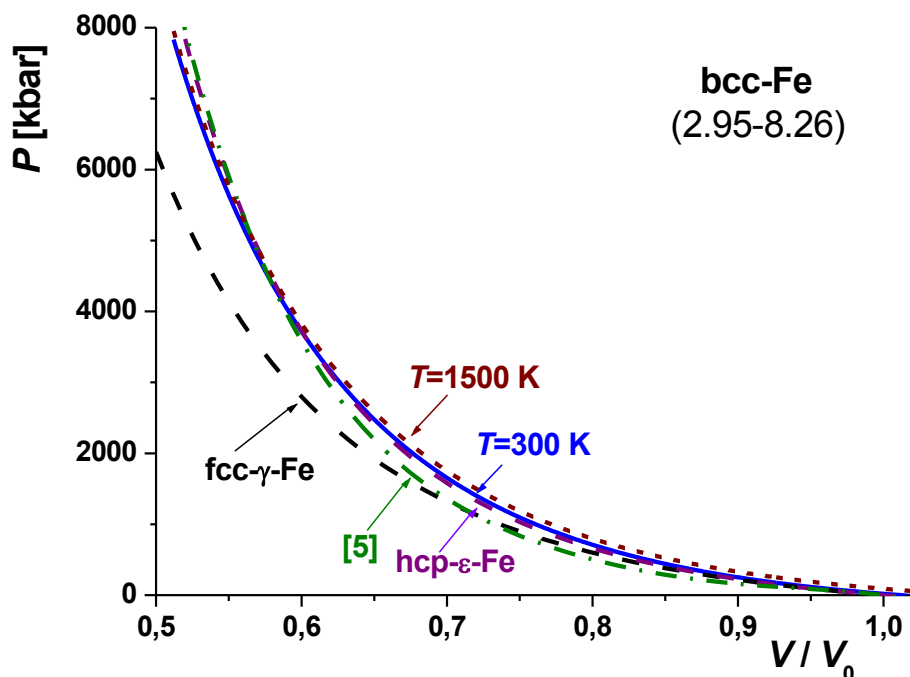


Рис.1

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (5): сплошная линия – изотерма $T = 300$ К, чуть выше лежащая точечная линии – изотерма $T = 1500$ К. Пунктирные линии – упругие изотермы из работы [4, формула (5)]: верхняя – для ГПУ- ϵ -Fe, нижняя – для ГЦК- γ -Fe. Штрихпунктирная линия – зависимость $P(V/V_0)$, полученная в работе [5, формула (4)] путем аппроксимации экспериментальных данных для ударных адиабат при сжатиях железа от $V/V_0 = 1$ до 0.5. Как видно из Рис. 1, наши зависимости $P(V/V_0)$ хорошо согласуются с зависимостями как из [4] для ГПУ- ϵ -Fe (верхняя пунктирная линия), так и из [5] (штрихпунктирная линия).

Рассчитав зависимость $P(V/V_0)$ вдоль определенной изотермы можно, используя (2) и (3), получить барическую зависимость температуры Дебая и параметров Грюнайзена вдоль этой же изотермы.

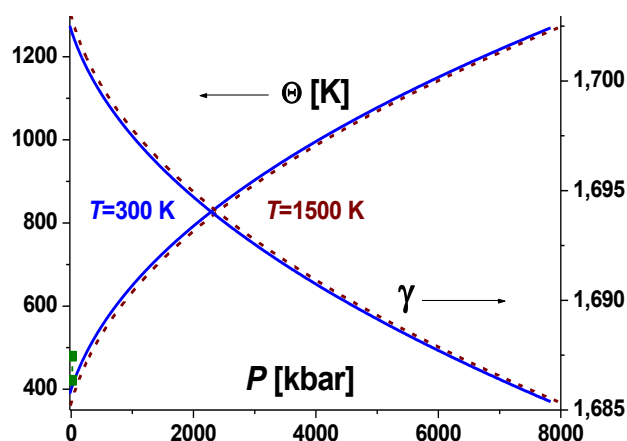


Рис. 2

На рис. 2 показаны изотермы $\Theta(P)$ – температуры Дебая (в К, возрастающие линии, левая шкала) и для $\gamma(P) = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ – первого параметра Грюнайзена (спадающие линии, правая шкала). Сплошные линии – изотермы $T = 300$ К, точечные – $T = 1500$ К. Экспериментальные оценки для Θ при 300 К и $P = 0$ равны: $\Theta = 420 \div 478$ К [1], они

показаны на Рис. 2 квадратами. Экспериментальные оценки для γ при 300 К и $P = 0$ лежат в области: $\gamma = 1.4 \div 1.81$ [1].

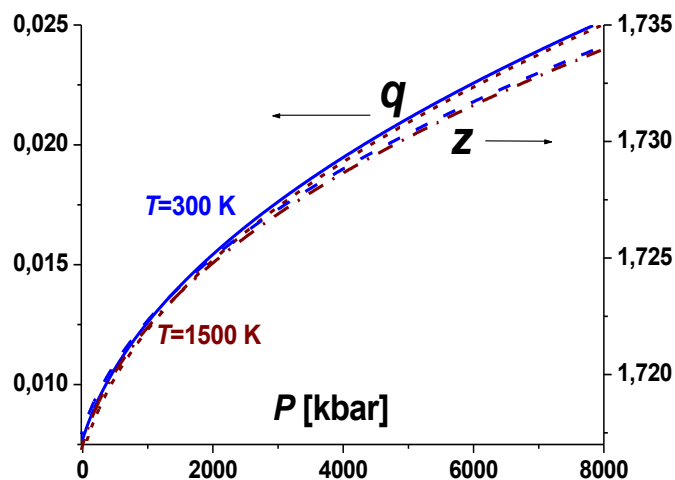


Рис. 3

На рис. 3 показаны барические зависимости: $q(P) = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$, и $z(P) = -(\partial \ln q / \partial \ln V)_T$, т.е. для второго и для третьего параметров Грюнайзена. Оценки других авторов для величины q лежат в интервале [4]: $q = 0.69 \div 1.7$.

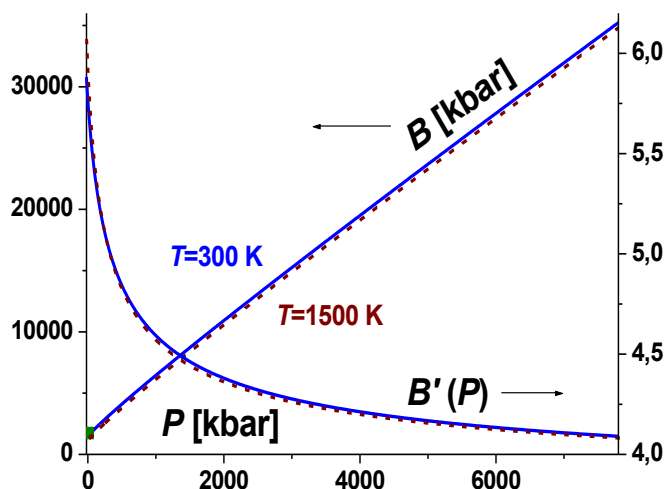


Рис. 4

На рис. 4 показаны барические зависимости $B(P) = -V(\partial P / \partial V)_T$ – модуля сжатия (в kbar) – возрастающие линии (левая шкала), и $B'(P) = (\partial B / \partial P)_T$ – спадающие линии (правая шкала). Сплошные линии – изотермы 300 К, точечные – изотермы 1500 К. Экспериментальные оценки для этих параметров при 300 К и $P = 0$ лежат в интервале [6]: $B/\text{kbar} = 1664 \div 1711.1$ – они показаны на рис. 4 квадратами, $B'(P) = 5.04 \div 7.789$. Легко видеть, что при изотермическом сжатии функция $B(P)$ выходит на линейную зависимость, а функция $B'(P)$ стремится к постоянной величине.

Изохорную теплоемкость рассчитывали, используя модель Эйнштейна, с помощью выражения [3, стр. 104]:

$$\frac{C_v(y)}{N k_B} = 3 \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \text{ где } y = \frac{\Theta_E(P)}{T} = \frac{3 \Theta(P)}{4 T}.$$

Изобарную теплоемкость определяли из выражения [3]: $C_p = C_v(1 + \gamma\alpha_p T)$, где α_p рассчитывалось из уравнения Грюнайзена [3, стр. 121]: $\alpha_p = \gamma C_v / (BV)$.

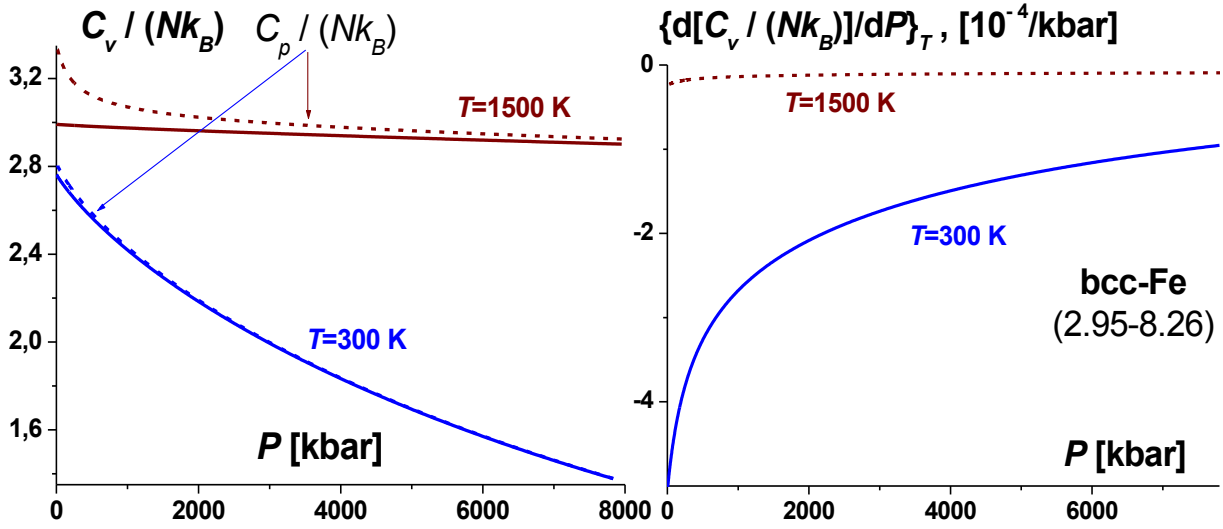


Рис.5

На рис. 5 слева показаны зависимости для $C_v/(Nk_B)$ – сплошные линии, и для $C_p/(Nk_B)$ – пунктир. Нижние линии – 300 К, верхние – 1500 К. На Рис. 5 справа показано $C_v'(P)/(Nk_B)$ в $10^{-4}/\text{kbar}$. Согласно [7] среднее значение этого параметра при 300 К для $P = 0 \div 100\text{kbar}$ равно: $C_v'(P)/(Nk_B) \cong -1.54 \times 10^{-4}/\text{kbar}$.

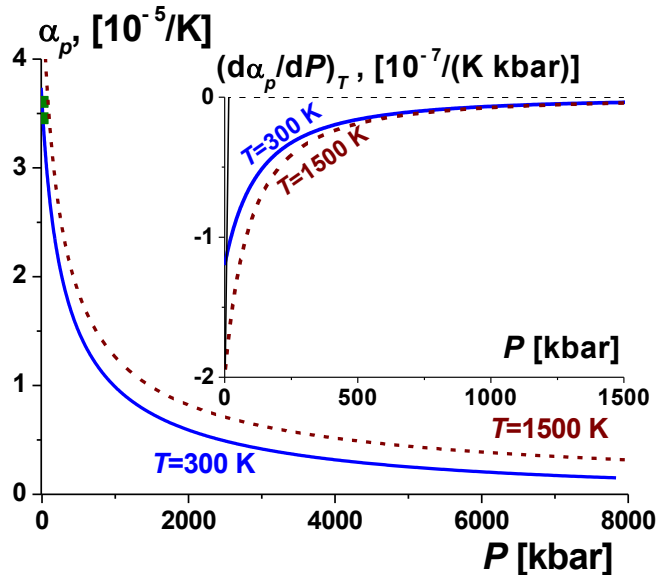


Рис.6

На рис. 6 показаны изотермы $\alpha_p(P)$. Квадратами показаны оценки для 300 К и $P = 0$ [8]: $\alpha_p = (3.45 \div 3.6) \times 10^{-5}/\text{K}$. На вставке показано $\alpha_p'(P)$. По оценкам из [7] среднее значение $\alpha_p'(P)$ при 300 К для интервала $P = 0 \div 10\text{kbar}$ равно:

$$\alpha_p'(P) = - (4.1 \div 4.5) \times 10^{-7}/(\text{K} \cdot \text{kbar}).$$

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 10-02-00085-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Н. Магомедов. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*. Физматлит, М., 2010.
 2. М.Н. Магомедов. *Физика Твердого Тела*. **45** (2003) 33.
 3. Л. Жирифалько. *Статистическая физика твердого тела*. М.: Мир, 1975.
 4. А.И. Фунтиков. *Теплофизика Высоких Температур*. **41** (2003) 954.
 5. Д.К. Белашенко, О.И. Островский. *Ж. Физ. Химии*. **85** (2011) 1063.
 6. И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*. Киев: Наукова думка, 1982.
 7. А.Т. Гайваронский. *Термодинамические свойства изостатически сжатых поликристаллических металлов*. Наука, М., 1991.
 8. С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М., 1974.
-

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВИХРЕ-ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ СРЕДАХ

Митрофанова О.В., Закарян К.С.

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409,
Москва, Каширское шоссе, 31. E-mail: omitr@yandex.ru*

Изучение эффектов, обусловленных взаимозависимостью электрического, магнитного и вихревого полей электропроводных сред, является весьма актуальными не только в плане технического использования, но и в связи с четко прослеживающейся в последние десятилетия тенденцией к учащению катастрофических природных явлений, которые объединяются в проблему изменения климата. Особую важность при этом приобретают исследования, направленные на выявление механизмов вихревой генерации и аккумуляции энергии в крупномасштабных природных вихреобразованиях, имеющих место в атмосфере и океанах. К ним можно отнести тропические циклоны, ураганы, торнадо, стратифицированные теплые и холодные течения, явления Эль-Ниньо и Ла-Ниньо, цунами.

Наиболее важное значение в техническом применении имеет проблема исследования физических механизмов устойчивых вихреобразований в потоках жидкометаллических теплоносителей ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Наличие крупномасштабных вихрей со спирально-винтовым движением жидкометаллического теплоносителя в совокупности с магнитоэлектрическими эффектами (возникновением термотоков в постоянном магнитном поле) может приводить к возникновению гидродинамического альфа-эффекта, способствующего самогенерации магнитного поля, препятствующего движению жидкого металла и охлаждению активной зоны реактора.

Для исследования механизма генерации вихревого движения в электропроводных средах, находящихся в постоянном магнитном поле, была создана экспериментальная установка, основными элементами которой являлись: прозрачный сосуд, наполненный электролитом, в который опущены два электрода, соединенные источником питания, шаровой магнит, создающий постоянное магнитное поле и являющийся одним из электродов, и регистрирующая аппаратура для фото- и видеонаблюдений. В качестве второго электрода использовался подвижный цилиндрический стержень, изготовленный из меди. Регулировка подаваемого напряжения и измерение тока, протекающего в растворе электролита, осуществлялись с помощью блока питания.

В качестве модельной жидкости рассматривались несколько электролитов: растворы хлорида натрия NaCl, сульфата меди CuSO₄, сульфата железа FeSO₄, ледяной уксусной кислоты CH₃COOH, а в качестве материалов электродов: медь, графит ядерной чистоты, различные сплавы железа. Наблюдаемое для всех растворов возникновение организованного движения жидкости при пропускании электрического тока сопровождалось различными химическими реакциями, по-разному влияющими на вихреобразование и визуализацию картин течения.

Для проведения экспериментов были выбраны растворы медного купороса и уксусной кислоты. Исследование механизмов вихреобразования при использовании этих электролитов дает определенную аналогию с процессами, имеющими место в жидких металлах: уксусная кислота имеет большую разницу в массе разноименных ионов (масса отрицательного ацетат-иона CH₃COO⁻ в 59 раз больше массы положительно заряженного иона водорода H⁺), а в медном купоросе (пентагидрате меди CuSO₄·5H₂O) направленное движение положительных комплексных ионов меди вместе с присоединенными молекулами воды [Cu·5H₂O]²⁺ определяет направление закрутки потока, соответствующее эффектам вихреобразования при движении жидкометаллических теплоносителей в магнитном поле.

В экспериментах были получены хорошо воспроизводимые и визуализируемые картины спирально-вихревого течения, приводящего к крупномасштабной закрутке потока. Были оценены интенсивности вихреобразований, их энергия, измерены поля скоростей в зависимости от взаимной ориентации магнитного и электрического полей.



а)

б)

Рис. 1. Визуализация вихревого движения в электропроводной жидкости: а) – начальная стадия вихреобразования через 5 сек после пропускания тока через электролит; б) – развитое вихревое движение через 25 сек. Подаваемое напряжение 25 В, измеряемая сила тока 0.1 А, индукция магнитного поля, создаваемого намагниченным шаром, 1.3 Тл

На рис. 1 (а, б) представлены визуализированные картины вихревого течения, отражающие динамику развития крупномасштабного вихревого движения в растворе электролита. Представленные фрагменты видеосъемки получены в растворе уксусной кислоты в магнитном поле, создаваемом постоянным магнитом в форме шара, при положении положительно заряженного электрода под углом 55° по отношению к горизонтальной оси. Иллюстрации показывают, что при подаче напряжения от источника питания первоначально возникающее движение заряженных ионов между электродами в начале процесса вихреобразования (рис.1 а) приводит к возникновению интенсивного торнадоподобного вихря, имеющего двойную структуру с вложенным нисходяще-восходящим винтовым течением (рис. 1 б).

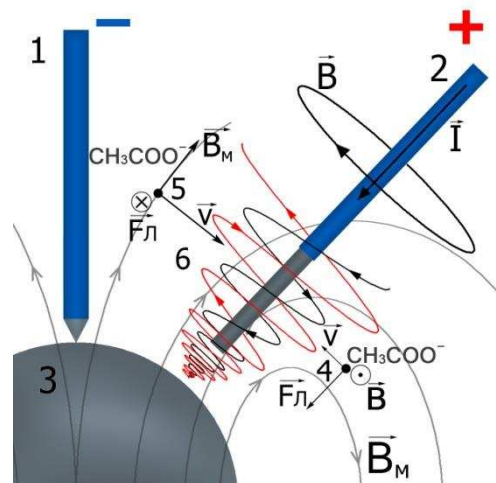


Рис. 2. Схема модели вихреобразования. 1- электрод - держатель магнита, 2 - подвижный электрод, 3 - постоянный магнит, 4, 5 - силы Лоренца \vec{F}_L , действующие на ионы электролита (раствор уксусной кислоты), 6 - траектории нисходяще-восходящего винтового движения, \vec{B}_M - поле магнитной индукции, создаваемое магнитным шаром, \vec{B} - индукция магнитного поля, генерируемого проводником с током, \vec{v} - вектор скорости движения ацетат-ионов под действием кулоновских сил

Физический механизм образования торнадоподобного вихря в электропроводной среде может быть описан следующим сценарием. При наличии тока, пропускаемого через электролит, вблизи неизолированной части стержневого электрода возникает направленное движение ионов под действием кулоновских сил, а вокруг стержневого электрода индуцируется дополнительное магнитное поле \vec{B} . Влияние сил Лоренца в этой области приводит к взаимно противоположному спиральному движению разноименных ионов. Поскольку для данного раствора электролита масса отрицательного ацетат-иона много больше массы положительного иона водорода, суммарное действие сил Лоренца, приложенных к разноименным зарядам, близко к эффекту действия силы Лоренца на отрицательный ион, лишь в незначительной степени снижая этот эффект. Это является основным механизмом создания макроскопического вращения потока жидкости за счет действия механического момента сил. Схематически изображенный на рис. 2 процесс вихреобразования со спирально-винтовым вращением массивных отрицательных ацетат-ионов в неоднородном магнитном поле \vec{B}_M при возрастании магнитной индукции вблизи поверхности шарового магнита наглядно воспроизводится в эксперименте. Рис. 2 показывает, что визуализируемые пузырьками газа траектории движения жидкости (рис. 1 б) соответствуют винтовому характеру течения, обусловленному действием сил Лоренца. При нисходящем движении «тяжелых» ацетат-ионов в сторону увеличения магнитной индукции \vec{B}_M при приближении к поверхности шарового магнита на них будет действовать составляющая силы Лоренца, стремящаяся вернуть их назад, в результате чего радиус r и шаг h винтовой линии, определяющей траекторию движения жидких частиц, будут уменьшаться, а затем, после достижения нулевых значений r и h частицы жидкости начнут перемещаться обратно – в область более слабого поля. При этом радиус и шаг спирально-винтовой траектории внешнего вихревого слоя будут увеличиваться при неизменном направлении закрутки потока.

Следует также отметить, что под действием силы Лоренца, связанной с радиальным движением заряженных частиц, вертикальная (по отношению к поверхности шара) ось торнадо подобного вихря смещается по «широте» в азимутальном направлении.

Одним из наглядных примеров развития вихре-волнового процесса может служить процесс формирования волны цунами. В отличие от обычных ветровых поверхностных волн,

резкое увеличение амплитуды волны на поверхности океана при формировании цунами может быть связано с определяющей ролью глубинного слоя. Глубинный слой при этом служит «вихревой фабрикой энергии». Энергия крупномасштабного вихревого движения в течение времени жизни цунами обеспечивается за счет того, что в момент взрыва или землетрясения ближайшие к эпицентру слои жидкости оказываются сжатыми. Жидкость, получившая дополнительную энергию и выведенная из состояния равновесия, стремится вернуться к термодинамическому равновесию за счет сообщения организованного крупномасштабного вихревого движения глубинному слою. При этом движение в поверхностном слое в направлении распространения волны должно быть обусловлено наличием градиента давления в поперечном сечении крупномасштабного вихря, для поддержания которого требуется постоянный приток массы жидкости.

Работы в области исследования физических особенностей сложных вихревых и закрученных течений выполнялись при поддержке Программы по развитию системы ведущих научных школ: НШ-878.2012.8, гранта РФФИ 13-08-00020-а, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ АБЛЯЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Струлева Е.В., Ашитков С.И., Ситников Д.С.,

Комаров П.С., Овчинников А.В., Агранат М.Б.

Объединённый институт высоких температур РАН,

Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2. E-mail: struleva.evgenia@yandex.ru

В результате воздействия фемтосекундных лазерных импульсов (ФЛИ) на конденсированные среды возникает комплекс качественно новых явлений. Нагрев металла ультракороткими лазерными импульсами с длительностью τ_p меньшей или соизмеримой с характерным временем нагрева решетки $\tau_i \sim 10^{-12}$ с приводит к возникновению уникального двухтемпературного состояния вещества. При воздействии таких импульсов на ряд металлов при определенных параметрах лазерного излучения температура электронов T_e может достигать значений $\sim 10^4$ К, в то время как температура решетки T_i будет ниже температуры плавления T_m . Быстрый нагрев и неравновесное объемное плавление поверхностного слоя сопровождаются акустическими явлениями: зарождением волн сжатия и разрежения, формированием ударной волны, возникновением мощных растягивающих напряжений и абляцией нанослоя [2]. При этом механизмы, ведущие к удалению вещества, до сих пор остаются предметом обсуждения. Данные о порогах абляции, объеме удаляемого вещества, динамике разлета слоя имеют важное значение для построения физических моделей металлов в двухтемпературном состоянии. Также в настоящее время важной задачей остаётся разработка новых методов диагностики процессов, протекающих в поверхностных слоях вещества в нанометрическом пространственном и пикосекундном временном диапазонах, характерных для фемтосекундного лазерного воздействия.

Процесс абляции металла под действием лазерного импульса фемтосекундного диапазона оказался особенно актуальным в последнее десятилетие благодаря активному использованию ультракоротких импульсов в лазерной технологии прецизионной обработки. В настоящее время фемтосекундная лазерная абляция является не только важным инструментом фундаментальных исследований неравновесных процессов в конденсированных средах, но и обладает широкой областью практического применения. Расширяющаяся область применений лазерных технологий прецизионной обработки ставят

задачи по поиску путей резкого улучшения качества обработки и уменьшению глубины дефектного слоя. В данном направлении одним из наиболее перспективных считается применение фемтосекундных лазеров.

В настоящей работе был проведён комплекс экспериментальных исследований фемтосекундной лазерной абляции для ряда переходных и благородных металлов (Ni, Fe, Ta, Au). В экспериментах в качестве источника была использована фемтосекундная хром-форстеритовая лазерная система инфракрасного диапазона спектра излучения (1240 нм, 90 мДж, 80 фс, 10 Гц; ОИВТ, Россия). С помощью интерферометрической схемы измерений были измерены абляционные пороги, исследована морфология поверхности и динамика разлёта слоя методом возбуждение - зондирование («pump – probe») с пространственным разрешением в плоскости мишени 2 мкм, временным разрешением $\sim 10^{-13}$ с, точностью измерения величины смещения до 2-3 нм [3].

Измеренные значения порогов абляции составили: для золота $F_a = 0,87 \pm 0,26$ Дж/см², для железа $F_a = 0,18 \pm 0,06$ Дж/см², для никеля $F_a = 0,27 \pm 0,06$ Дж/см², для тантала $F_a = 0,31 \pm 0,08$ Дж/см². Форма кратеров абляции на поверхности образцов Au и Ni при различной плотности энергии нагревающих импульсов приведена на рисунке 1. Зависимость изменения глубины кратеров от плотности энергии ФЛИ показана на рисунке 2.

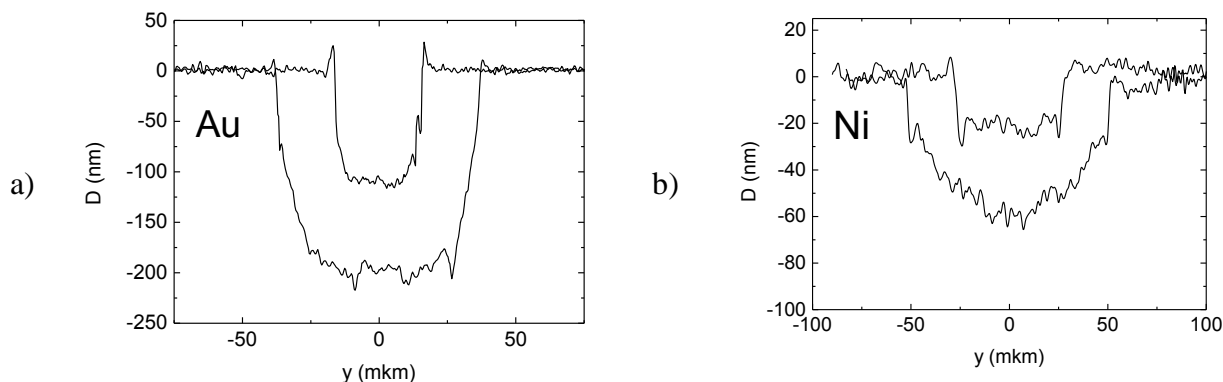


Рисунок 1. Профили кратеров при различном превышении плотности энергии лазерного импульса над порогом абляции: а) образец Au, $F_0/F_a = 1,4$ и 6; б) образец Ni, $F_0/F_a = 1,4$ и 5.3

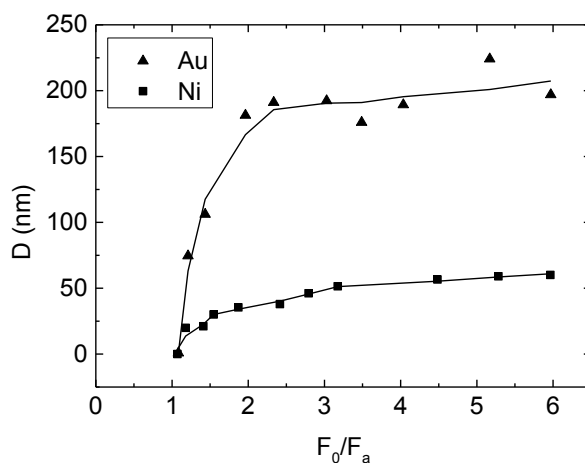


Рисунок 2. Зависимость глубины кратеров D от превышения плотности энергии нагревающего импульса над пороговым значением F_0/F_a для мишени из золота и никеля

Проведено исследование динамики разлета поверхностного слоя при абляции никеля в пикосекундном временном интервале (рисунок 3).

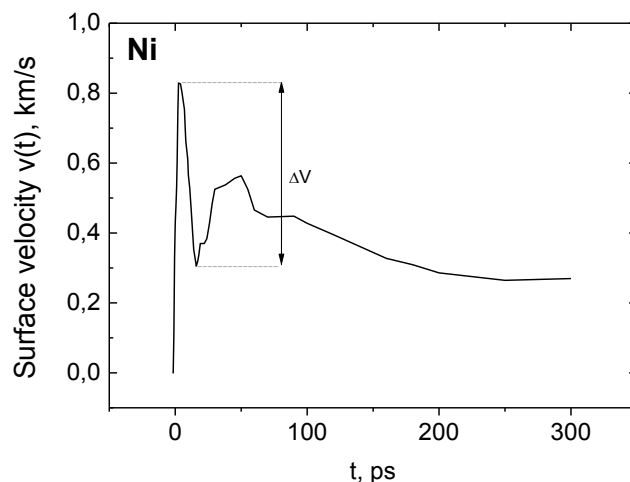


Рисунок 3. Зависимость изменения скорости движения абляционного слоя от времени для Ni при $F = 1,1F_a$

Максимальная скорость движения поверхности $\approx 0,8$ км/с достигается в течение первых нескольких пикосекунд после окончания действия лазерного импульса. Ускорение на данных временах возникает под действием растягивающих напряжений p^- , образующихся при разгрузке изохорически нагретого поверхностного слоя. Далее скорость уменьшается вследствие сопротивления вещества растяжению. В случае превышения порога абляции на больших временах $t > 10^{-10}$ с наблюдается инерционный разлет абляционного слоя с примерно постоянной скоростью, зависящей от величины F .

При растяжении расплава в случае превышения p^- прочности конденсированной фазы σ_c в расплаве возникает нуклеация, приводящая к нарушению его сплошности и разрыву (отколу). Оценка величины σ_c для никеля по декременту скорости Δv вблизи абляционного порога (рисунок 3) дает значение 6-7 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.И. Анисимов, Б.Л. Капелиович, Т.Л. Перельман. *ЖЭТФ*, **66** (1974) 776.
2. N.A. Inogamov, Y.V. Petrov, V.A. Khokhlov et al. *J. Opt. Tech.* **81** (2014) 233.
3. Д.С. Ситников, П.С. Комаров, А.В. Овчинников, С.И. Ашитков. *ЖТФ*. **79** (2009) 75.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Хищенко К.В.

Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, Москва, Ижорская 13, стр. 2. E-mail: konst@ihed.ras.ru

Уравнения состояния различных материалов в широком диапазоне термодинамических параметров необходимы для анализа процессов, происходящих в экстремальных условиях

при интенсивных импульсных воздействиях на вещество. Такие процессы, как гиперскоростное соударение тел, лазерная абляция, взаимодействие пучков высокоэнергетических частиц с мишенью, электрический взрыв проводников под действием мощных импульсов тока, характеризуются возможным изменением фазового состояния вещества, включая полиморфные превращения, плавление и испарение. Учет этих эффектов при описании термодинамических свойств в широком диапазоне давлений и температур позволяет получить качественно и количественно правильное представление о рассматриваемых процессах. В настоящей работе представлена полуэмпирическая модель уравнения состояния железа с учетом трех кристаллических модификаций, жидкости и газа. Проводится сопоставление результатов расчетов термодинамических характеристик этого металла при высоких плотностях энергии с имеющимися данными экспериментов с волнами ударного сжатия и адиабатической разгрузки.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДЕЙТЕРИЯ ПРИ МЕГАБАРНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Хомкин А.Л., Шумихин А.С.

Объединённый институт высоких температур РАН, Россия,

125412, Москва, ул. Изжорская, д. 13, стр. 2. E-mail: alhomkin@mail.ru, shum_ac@mail.ru

В [1] нами был предложен новый механизм диссоциации молекул водорода, связанный с металлизацией атомарной компоненты молекулярного водорода при сжатии. Превращение плотного молекулярного флюида в атомарную металлизированную жидкость происходит как фазовый переход первого рода – диссоциативный фазовый переход (ДФП). В основе модели лежит предположение о том, что в плотном молекулярном водороде взаимодействие свободных (диссоциированных) атомов становится коллективным и обусловлено появлением электронов проводимости (иногда говорят о появлении когезии). Такой вид взаимодействия хорошо известен в теории жидких щелочных металлов, а возникающая при этом энергия связи носит название когезия (cohesive energy – энергия сцепления). В [1] эта энергия была вычислена для водорода на основе теории Вигнера–Зейтца–Бардина при всех значениях плотности и найдено ее значение в газовой области. Поскольку коллективная энергия связи диссоциированных атомов в достаточно плотном газе оказывается сравнимой с энергией атома в молекуле (половина энергии диссоциации), диссоциация молекул увеличивается. Выполненные в [1] предварительные оценки критической точки перехода показали, что она лежит в районе аномалии адиабаты Гюгонио для дейтерия.

В настоящей работе нами рассчитана ударная адиабата Гюгонио для дейтерия на её низкотемпературной ветви ($T < 12000$ К) на основе модели [1]. Рассчитанная адиабата Гюгонио обнаруживает аномальное поведение: уравнение Ренкина-Гюгонио в некотором интервале давлений (в районе аномалии) имеет одно, два, три и снова два и одно решение. Третье решение соответствует неустойчивому участку изотермы и его можно считать неустойчивым. В таком случае есть основания говорить о наличии разрыва адиабаты в районе этой аномалии, что соответствует участку неопределенности экспериментальных данных по плотности. На основе полученных результатов мы пришли к принципиально иной интерпретации экспериментальных данных [2-5]. Область аномалии связана с наличием двухфазной области на адиабате, где одновременно присутствуют молекулярный флюид (газ с плотностью жидкости) и атомарная, металлизированная жидкость. Тем самым плотность в этой области является плохо определенной величиной, что и обусловило разброс экспериментально измеренных её значений.

Свободная энергия диссоциирующей атомарно-молекулярной смеси N_m молекул и N_a атомов, находящихся в объеме V при температуре T в рамках жидкостной теории возмущений предложена в [1] и имеет вид:

$$F = -N_a kT \ln \left(\frac{eVg_a}{N_a \lambda_a^2} \right) - N_m kT \ln \left(\frac{eVg_m \Sigma_m}{N_m \lambda_m^2} \right) + (N_a + N_m) kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{\text{coh}}(y), \quad (1)$$

где $\lambda_{a(m)} = (2\pi\hbar^2/m_{a(m)}kT)$ – тепловая длина волны атома (молекулы), $g_{a(m)}$ — их статистические веса; Σ_m – статистическая сумма молекулы. $E_{\text{coh}}(y)$ – коллективная энергия связи в плотном атомарном газе как функция безразмерного радиуса ячейки Вигнера-Зейтца в боровских радиусах $y = r_c/a_0$, рассчитанная в [1], где $r_c = (3/4\pi n_a)^{1/2}$, n_a — плотность числа атомов. Для водорода и дейтерия эти величины совпадают. $\eta = \frac{4}{3}\pi \left[\frac{N_a}{V} r_a^2 + \frac{N_m}{V} r_m^2 \right]$ – суммарный параметр упаковки, выраженный через радиусы атомов r_a и молекул r_m . Первые три члена описывают смесь атомов и молекул в приближении исключённого объема Карнахана-Старлинга для смеси твердых шаров, а последний, четвёртый член – энергию коллективно связанных атомов.

Используя известные термодинамические соотношения из (1) можно получить выражения для давления P , внутренней энергии E и химических потенциалов атомов μ_a и молекул μ_m , а используя соотношение $\mu_m = 2 \mu_a$, получить уравнение диссоциативного равновесия [1].

На основе построенных изотерм диссоциативного равновесия для температур $T = 8000 - 12000$ К была рассчитана по правилу площадей Максвелла бинодаль диссоциативного фазового перехода. Результаты представлены в таблице 1, где ρ_g и ρ_l — плотности газовой и жидкой компонент, соответственно.

Таблица 1. Параметры бинодалиДФП

$T, \text{ К}$	$P, \text{ ГПа}$	$\rho_g, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\rho_l, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$
12000	30	0.6	0.6
10500	36	0.72	0.96
10000	39	0.78	1.04
9000	45	0.9	1.2
8000	55	1.02	1.4

На рис. 1 бинодальДФП изображена в приведенных безразмерных координатах \tilde{P} и $\tilde{\rho}$, где все термодинамические величины отнесены к их критическим значениям. Такое представление бинодали позволило провести сравнение с бинодалью Ван-дер-Ваальса. Видна принципиальная разница этих фазовых переходов.

При решении уравнения Ренкина-Гюгонио для адиабаты сжатия дейтерия использовались начальные условия: $P_0 = 1$ МПа, $\rho_0 = 0,171$ г·см⁻³. Оказалось, что диссоциативный фазовый переход, описываемый свободной энергией (1), приводит к принципиальным особенностям в поведении адиабаты. Уравнение Ренкина-Гюгонио в интервале температур (8000 – 10000 К) имеет три корня для плотности. Первый и второй корни соответствуют устойчивым ветвям изотерм, а третий корень – неустойчивым.

На рис. 2 представлены найденные нами решения для адиабаты Гюгонио с использованием для радиуса молекулы данных [6], а для радиуса атома значения из [1].

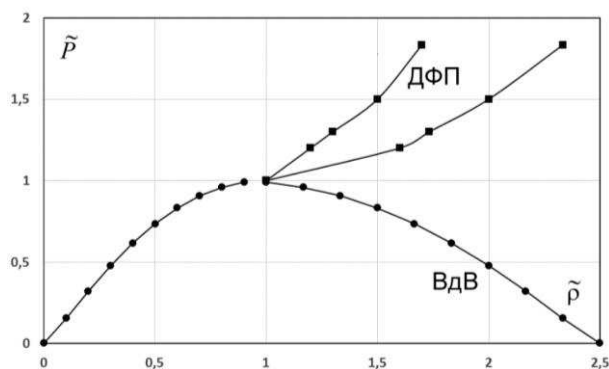


Рис. 1. Сравнение бинодали ДФП и бинодали Ван дер-Ваальса (ВдВ) в безразмерных приведенных координатах давление \tilde{P} – плотность $\tilde{\rho}$

Из теоретических расчетов других авторов мы ограничились лишь теми, в которых, на наш взгляд, схвачена физическая сторона явления. Это, прежде всего, расчеты Росса [7] в которых к свободной энергии молекулярно-атомарного флюида в линейном приближении добавлена свободная энергия металлической фазы. На рис. 2 также показаны результаты расчетов в ячеечном приближении системы электронов и ионов [8] и расчетов квантовым методом Монте-Карло [9] для той же системы. Эти расчеты в определенной степени подтверждают наш вывод о металлизации молекулярного дейтерия при сжатии. Появление на адиабате сжатия атомарно-молекулярной смеси в рамках предложенной модели участка с неопределенной плотностью (на рисунке корни под номером три соответствуют неустойчивым ветвям изотерм) является главным качественным результатом работы. Этот необычный теоретический результат приводит к совершенно новой интерпретации экспериментов при сжатии дейтерия. Именно наличие участка с неопределенной плотностью (аналогично обычной двухфазной области пар-жидкость) привело к расхождению экспериментальных данных [2] с последующими измерениями [3-5], а не ошибка эксперимента [2]. По давлению область аномалии лежит несколько ниже экспериментальной, но более важным мы считаем сам факт наличия аномалии в нашей модели, в отличие от всех других теоретических расчетов. Мы работаем над совершенствованием нашей модели.

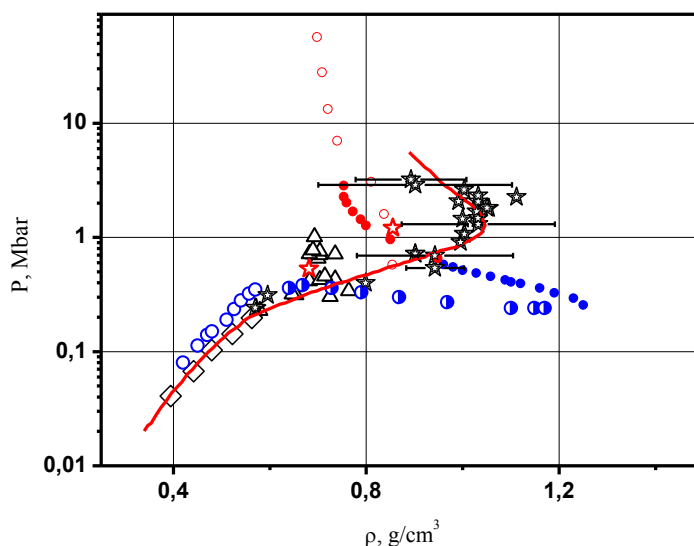


Рис. 2. Адиабата Гюгоню для дейтерия при мягком диаметре молекулы ($d_m = f(n, T)$). Синие кружки – наш расчёт: открытые – первый корень, сплошные – второй корень, полуоткрытые – третий корень. Эксперимент: звездочки – черные [2], красные [5]; треугольники – [3]; ромбики – [4]. Теория: сплошная кривая – [7]; сплошные кружки – ячеечная модель [8]; открытые кружки – [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда грант № 14-12-01235.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин. *ЖЭТФ*. **141**(2012) 101.
2. L.B. Da Silva, P. Celliers, G.W. Collins et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 483.
3. M.D. Knudson, D.L. Hanson, J.E. Bailey et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 225501.
4. N.C. Holmes, M. Ross, W.J. Nellis. *Phys. Rev. B*. **52** (1995) 15835.
5. R.F. Trunin, V.D. Urlin, V.E. Fortov et al. *JETP letters*. **76** No. 7 (2002) 433.
6. H. Juranek, R. Redmer. *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 3780.
7. M. Ross. *Phys. Rev. B*. **58** (1998) 669.
8. V.S. Vorob'ev, V.G. Novikov. *J Chem. Phys.* **134** (2011) 114509.
9. V.S. Filinov, P.R. Levashov, A.V. Botanet al. *J. Phys. A: Math. Theor.* **42** (2009) 214002.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВОВ Na-Cs МЕТОДОМ ПЕРВОПРИНЦИПНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ВПЛОТЬ ДО ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Юрьев А.А., Гельчинский Б.Р.

Институт металлургии УрО РАН, Россия,

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101. E-mail: yurev_anatolii@mail.ru

В настоящее время активно изучаются свойства веществ, в том числе жидких металлов, при сверхвысоких температурах и давлениях. Интерес к жидким щелочным металлам в последнее время вызван также тем, что недавно обнаружены их необычные свойства (переход металл-диэлектрик), в частности для Na [1,2], при сверхвысоких давлениях. Большинство теоретических работ по изучению жидких металлов основаны на методах компьютерного моделирования (см. например обзор [3]). Наиболее перспективным, на наш взгляд, является метод первопринципной молекулярной динамики, который дает возможность изучать поведение сложных систем для широкой области термодинамических параметров, не исследуемых аналитически, и становится возможным прогнозирование свойств в условиях затруднительных для эксперимента. Щелочные металлы в последнее время активно изучались, в том числе и методами первопринципной молекулярной динамики. Используемые при этом программы, как правило, основаны на базисе плоских волн и позволяют рассчитывать ячейки с числом атомов не более сотни.

В настоящей работе проводится первопринципное моделирование жидких Na и Cs при сверхвысоких давлениях, а также эквиатомного расплава Na-Cs с помощью программы SIESTA [4]. В ней применен базис атомноподобных волновых функций и можно исследовать суперячейки с большим числом частиц. Ранее этот подход применялся нами для изучения расплавов щелочных металлов от температуры плавления вплоть до критической точки. Выбрана суперячейка из 250 атомов и проведены расчеты при температуре плавления для объема V_0 , соответствующего атмосферному давлению, а также для двух сильно сжатых состояний: 1) $V=0,5V_0$ (сжатие на 50%) и 2) $V=0,3V_0$ (сжатие на 70%). Для жидкого Na при выходе системы на равновесное состояние в первом случае давление составляет около 12 ГПа, а во втором случае 60 ГПа. На рис. 1 показано рассчитанное нами уравнение состояния для жидкого Na в сравнении с экспериментальными данными из [1]. Видно неплохое согласие расчетных и опытных данных. Отметим также, что наши расчетные данные

практически совпадают с теоретическими оценками в [3], где использовалась гораздо более сложная модель.

На рис. 2 приведены результаты расчета структурных функций N_a при разных давлениях. Как и должно быть первый максимум сдвигается существенно в сторону меньших расстояний с ростом давления, но при этом высота пика меняется немонотонно, он сначала растет, а затем даже уменьшается.

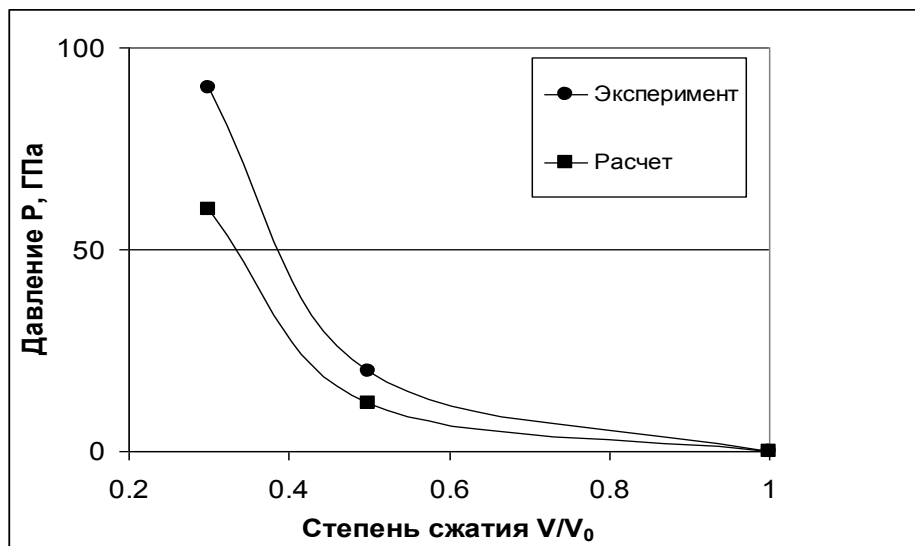


Рис. 1 Уравнение состояния жидкого Na при высоких давлениях

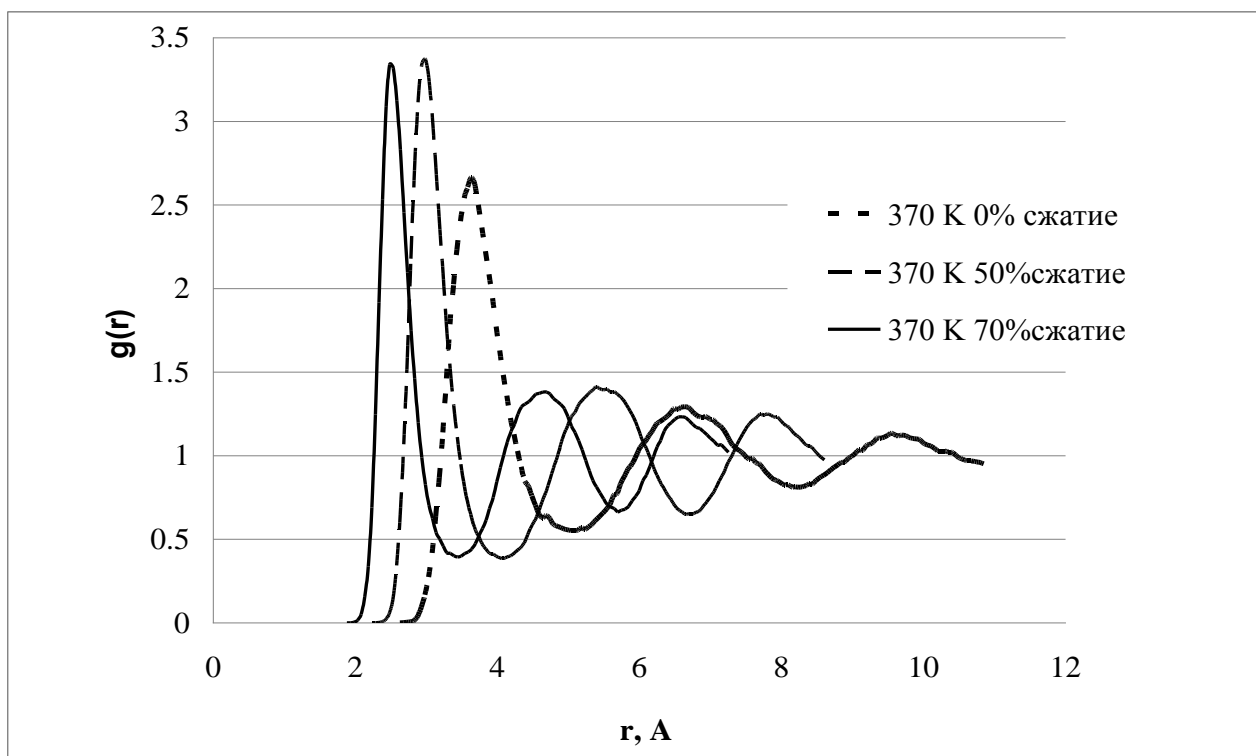


Рис. 2 Функция радиального распределения атомов жидкого Na при разных степенях сжатия

По первому максимуму $g(R)$ мы оценили число соседей Z в первой координационной сфере. При нормальном давлении оно составляет примерно 11, при давлении 12 ГПа $Z=11,7$ и при 60 ГПа $Z=11,8$, т.е. число ближайших соседей остается практически неизменным и близко к плотной упаковке, а структура остается подобной и уменьшается лишь расстояние

между атомами. Отметим, что полученные в [2] функции радиального распределения имеют существенно более низкие первые максимумы.

На рис. 3 показано, как изменяется электронная структура жидкого Na под давлением. При обычном давлении на уровне Ферми, E_F , плотность состояний имеет большое значение, близкое к величине для свободного электронного газа, а провал на плотности смещен влево примерно на 1 eV. При повышении давления до 12 ГПа этот провал смешивается практически на уровень Ферми и становится глубже. И, наконец, при $P=60$ ГПа вся плотность состояний представляет из себя разделенные пики, а на уровне Ферми появляется запрещенная зона, что соответствует переходу металл-неметалл.

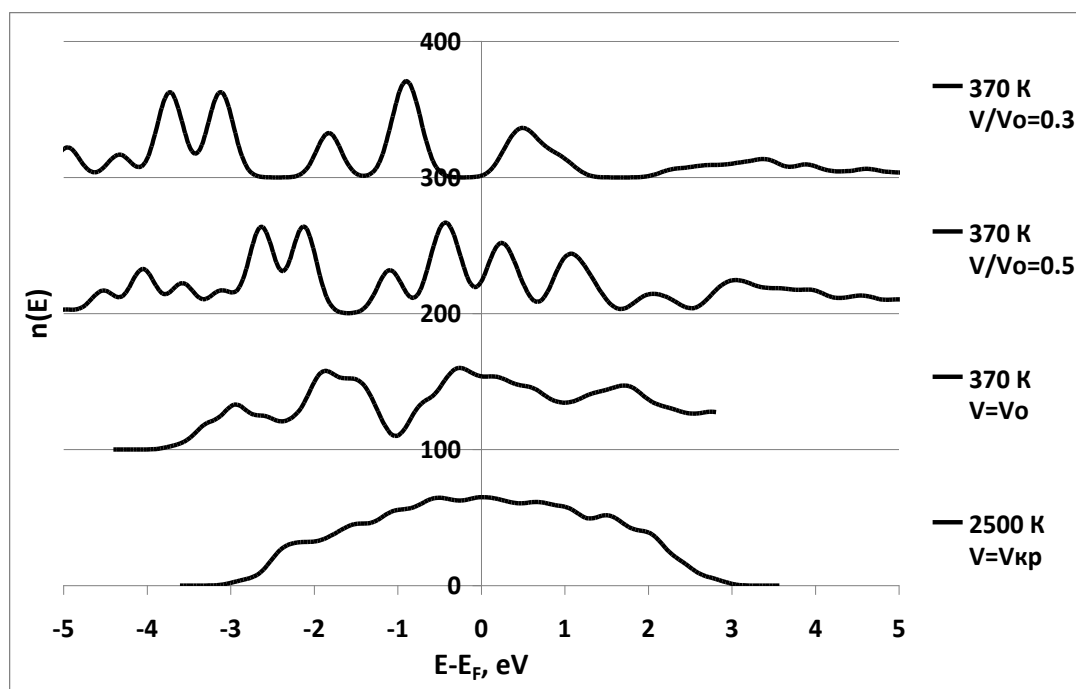


Рис. 3 Плотность электронных состояний жидкого Na при разных степенях сжатия

Нижняя кривая на рис.3 соответствует критической плотности и температуре. Поскольку при переходе от верхней к нижней кривой атомная плотность уменьшается, то можно предположить, что ее значение является определяющим для характера плотности электронных состояний.

Наконец, на рис. 4 приведены данные о структуре в расплаве Na-Cs при $T=400$ K. Видно, что ближайшими соседями, как натрия, так и цезия являются атомы натрия. Вычисленные парциальные координационные числа для сплава составили $Z_{Na-Na}=3,2$, $Z_{Cs-Cs}=8,0$ и $Z_{Na-Cs}=5,7$ хорошо согласуются с данными других расчетов за исключением координационного числа Na-Na.

Таким образом, в работе простая модель, использованная ранее для жидких щелочных металлов и учитывающая самый простой базис, который включает лишь s-электроны, перенесена без изменений для описания их свойств при сверхвысоких давлениях и на двойную систему. Удастся точно описать изменение давления и плотности электронных состояний, соответствующее переходу металл-неметалл при сильном сжатии.

В целом подход, основанный первопринципной молекулярной динамике, позволяет описать широкий спектр характеристик жидких металлов (динамические, структурные, энергетические и электронные) как вдоль кривой насыщения вплоть до критической точки, так и в области экстремальных температур и давлений.

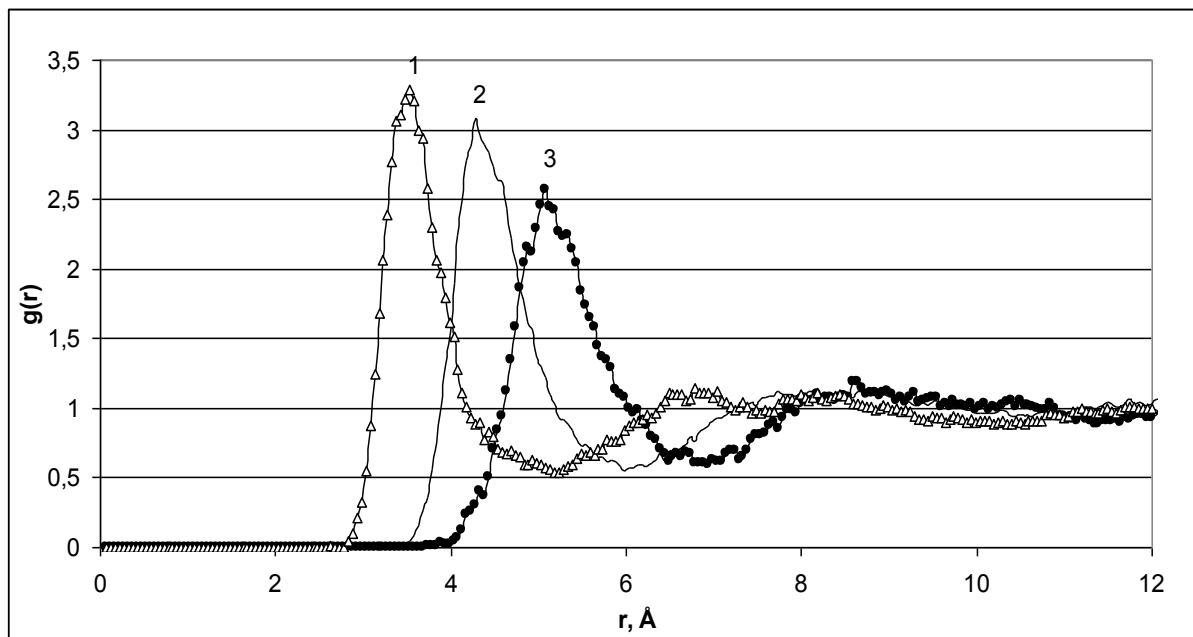


Рис. 4 Парциальные корреляционные функции в системы Na-Cs при температуре 400 К: 1 – Na-Na; 2 – Na-Cs; 3 – Cs-Cs.

Работа поддержана проектами УрО РАН РЦП-14-П12 и Президиума РАН П-1025.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.-Y. Raty, E. Schwegler, S.A. Bonev. *Nature* **449** (2007) 448.
 2. E.R. Hernandez, J. Iniguez. *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 055501.
 3. Д.К. Белашенко. *УФН*. **183** (2013) 1281.
 4. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al. *J. Phys.: Condens. Matter*. **14** (2002) 2745.
-

СЕКЦИЯ 4

НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОЖИДКОСТИ, МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Левченко А., Ахметов М.Ф.

TA Instruments, USA, 159, Lukens Drive, New Castle, DE 19720.

E-mail: alevchenko@tainstruments.com

INTERTECH Corporation, Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1.

E-mail: mfa@intertech-corp.ru

Реологические исследования позволяют получать макро- и микро характеристики наноконпозиций, что можно использовать для целенаправленной модификации наносистем.

TA Instruments является ведущим разработчиком и производителем оборудования для термоанализа и реологии. Эта компания предлагает решения для изучения реологических свойств жидких и твердых образцов, что является уникальным явлением для современного рынка аналитической техники. Соответственно, это определяет своеобразный подход TA Instruments – отсутствие искусственного разделения в линейке реометров и динамических механических анализаторов (ДМА) для изучения жидких и твердых материалов соответственно.

TA Instruments предлагает реометры и ДМА классической схемы. Для этих приборов характерно совмещение двигателя, прикладывающего нагрузку к образцу, и датчика, регистрирующего отклик. К таким приборам относятся реометры серии DHR (Discovery Hybrid Rheometer) и ДМА Q800. Хотя реометры и ДМА подобной схемы обладают великолепными метрологическими характеристиками, существует ряд ограничений их использования. Так, при изучении наноконпозиций инерция подвижных частей реометров и ДМА ограничивает возможность их применения.

Подобных проблем лишены реометр ARES-G2 и ДМА RSA-G2 производства TA Instruments. В этих анализаторах двигатель и датчик отклика разделены. К нижней геометрии прикладывается нагрузка, отклик регистрируется с верхней геометрии. Это позволяет получать высокоточные результаты для даже для незначительных эффектов изменения реологических свойств. Кроме того, эти анализаторы имеют очень большой динамический диапазон измерения. Например, это позволяет измерять реологические свойства эпоксидных композиций с момента приготовления до отверждения за один эксперимент.

Реометр ARES-G2 имеет еще одну уникальную особенность. Он объединяет возможности ротационного реометра и динамического механического анализатора и может быть использован для изучения твердых материалов в режиме трехточечного изгиба, кантелевера, растяжения волокон/пленок и параллельных пластин.

Подобное совмещение дает исследователям два новых метода изучения реологических свойств сложных систем: метод ортогональной суперпозиции (Orthogonal Superposition - OSP) и двумерная реология с осцилляцией малой амплитуды (2 Dimensional Small Amplitude Oscillatory Shear - 2D-SAOS).

Метод ортогональной суперпозиции заключается в совмещении вращательного движения ротора с осцилляцией в вертикальном направлении. Это дает мощный инструмент в изучении нелинейных вязкоупругих свойств. Реометр ARES-G2 позволяет определять изменение модулей в условиях стационарного течения, например, в результате модификации поверхности наночастиц или при образовании и разрушения их ассоциатов.

Метод двумерной реологии с осцилляцией малой амплитуды заключается в приложении колебательной нагрузки к образцу в горизонтальном и вертикальном направлениях. Этот метод используется для изучения анизотропии вязкоупругих свойств. Подобная анизотропия характерна для дисперсных систем.

Компания Intertech Corporation является официальным представителем TA Instruments в России и странах бывшего СССР.

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ФЛЮИДА В СТЕСНЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Рудяк В.Я., Белкин А.А.

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
 (Сибстрин), Россия, 630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113. E-mail:
 valery.rudyak@mail.ru, a_belkin@ngs.ru

Интенсивное изучение микротечений жидкости и газа в последнее двадцатилетие мотивировано развитием микроэлектромеханических систем (МЭМС), а позднее и нанотехнологий. Такие течения применяются уже сегодня в биохимии, медицине, биологии, теплоэнергетике, приборостроении, катализе и т.д. Эффективность работы подобных устройств в значительной степени определяется процессами переноса. Сегодня уже известно, что эти процессы в объеме и в стесненных условиях существенно различны. Так, диффузия, является неизотропной [1–3], а значение вязкости значительно превышает ее значение в объеме [4, 5]. Вместе с тем до сих пор отсутствует аппарат, позволяющий адекватно описывать процессы переноса в стесненных условиях и интерпретировать экспериментальные данные. Целью данной работы и является построение из первых принципов методами неравновесной статистической механики теории процессов переноса флюида в микро- и наноканалах, микропорах, системах, где взаимодействие с ограничивающими поверхностями оказывает существенное влияние на свойства течения.

Система флюид-стенки канала представляет собой своеобразную двухжидкостную среду. Свойства такой среды в данной работе предлагается описывать посредством аппарата, развитого авторами ранее для дисперсных систем [6–9]. Данная система рассматривается как двухфазная среда, где каждая фаза состоит из однотипных молекул (атомов) и характеризуется своими плотностью, скоростью и температурой. Динамика системы описывается N -частичной функцией распределения F_N , удовлетворяющей уравнению Лиувилля

$$\partial F_N / \partial t + L_N F_N = 0, \quad (1)$$

оператор Лиувилля в котором определяется следующим образом

$$L_N = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^2 \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left\{ \mathbf{F}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \right\} \right].$$

Здесь m_i , \mathbf{r}_i , \mathbf{p}_i – масса, координата центра масс и импульс i -ой частицы фазы α . \mathbf{F}_{ij} – сила межмолекулярного взаимодействия.

Состояние такой системы характеризуется, как уже отмечалось, парциальными значениями плотности n_α , импульса \mathbf{p}_α и энергии E_α , которые являются средними соответствующих динамических переменных

$$\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \hat{\mathbf{p}}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \hat{E}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \hat{E}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \quad (2)$$

Действуя оператором Лиувилля на динамические плотности (2), можно получить для них уравнения переноса

$$\dot{\hat{n}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{1\alpha}, \dot{\hat{\mathbf{p}}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{2\alpha} + \hat{\mathbf{j}}_{2\alpha}, \dot{\hat{E}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{3\alpha} + \hat{j}_{3\alpha}, \quad (3)$$

в которых введены операторы потока числа молекул $\hat{\mathbf{J}}_{1\alpha}$, потока импульса $\hat{\mathbf{J}}_{2\alpha}$ потока энергии $\hat{\mathbf{J}}_{3\alpha}$ и потоков межфазных сил $\hat{\mathbf{j}}_{2\alpha}$, $\hat{\mathbf{j}}_{3\alpha}$ [8–10].

Уравнения переноса для макроскопических переменных получаются, осреднением уравнений (3) по ансамблю F_N . Если затем перейти для флюида в локально-сопровождающую систему координат, движущуюся относительно лабораторной со скоростью \mathbf{u}_f , то уравнения переноса принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_f}{\partial t} + \nabla \cdot (n_f \mathbf{u}_f) &= 0, \quad \frac{\partial n_b}{\partial t} = 0, \\ \rho_f \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} + \rho_f \mathbf{u}_f \cdot \nabla \mathbf{u}_f &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{2f} + \mathbf{j}_{2f}, \quad -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{2b} + \mathbf{j}_{2b} = 0, \\ \frac{\partial E'_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_f E'_f) &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{3f} - (\mathbf{J}'_{2f} + \mathbf{J}_{fb}) : \nabla \mathbf{u}_f - \mathbf{j}_{fb} \cdot \mathbf{u}_f + j'_{3f}, \\ \frac{\partial E'_b}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{3b} - j'_{3f} + \mathbf{J}_{fb} : \nabla \mathbf{u}_f. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{A} = \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle$, угловыми скобками обозначено осреднение по ансамблю F_N , индексом f обозначаются величины, относящиеся к флюиду, а b – к ограничивающим флюид стенкам.

Уравнения переноса (4) отличаются от обычных уравнений гидродинамики наличием межфазных сил и дополнительных слагаемых \mathbf{J}_{fb} , \mathbf{j}_{fb} , появляющихся при учете взаимодействия молекул флюида с молекулами стенки. Чтобы замкнуть эти уравнения, необходимо вычислить входящие сюда потоки и межфазные силы, а это в свою очередь требует решения уравнения (1), соответствующего макроскопическому уровню описания.

В силу линейности уравнения (1) его решение можно искать в виде суммы квазиравновесной F_{N0} и диссипативной F_{N1} функций распределения: $F_N = F_{N0} + F_{N1}$. Функция F_{N0} находится из условия экстремума информационной энтропии $S = -k \langle \ln F_{N0} \rangle$ (k – постоянная Больцмана) при заданных средних значениях в системе числа частиц, импульса и энергии частиц каждой фазы. Получающаяся при этом функция распределения соответствует двухжидкостному описанию системы. Учитывая, что макроскопическая скорость стенок равна нулю, а температуры стенок и жидкости могут различаться получаем

$$\begin{aligned} F_{N0} &= Q_0^{-1} \exp \left\{ -\int d\mathbf{r} \left[\beta_f(\mathbf{r}, t) \hat{E}'_f(\mathbf{r}) - v_f(\mathbf{r}, t) \hat{n}_f(\mathbf{r}) + \beta_b(\mathbf{r}, t) \hat{E}_b(\mathbf{r}) - v_b(\mathbf{r}, t) \hat{n}_b(\mathbf{r}) \right] \right\}, \\ Q_0 &= \left\langle \exp \left\{ -\sum_{\alpha=1}^l \sum_{k=1}^3 \int g_{k\alpha}(\mathbf{r}, t) \hat{G}'_{k\alpha}(\mathbf{r}) \right\} \right\rangle, \end{aligned}$$

где Q_0 – нормировочный множитель, а $\beta_\alpha = 1/kT_\alpha$, T_α – температура компонента α , \mathbf{u}_f – скорость течения флюида, $v_\alpha = -\beta_\alpha \mu_\alpha$, μ_α – локальный химический потенциал.

Для построения неравновесной функция распределения использован развитый в [6, 7] метод проектирования. Не приводя здесь громоздких выражений, укажем, что эта функция описывает реакцию системы на термодинамические силы, которые включают не только градиенты скорости и температуры, но и разницу скоростей и температур двух фаз. Используя полученные выражения для функции распределения можно затем вычислить определяющие соотношения для входящих в уравнения (4) потоков и межфазных сил. Таким образом удастся получить замкнутые уравнения переноса жидкости в стесненных поверхностями течениях. Определяющие соотношения в общем случае являются нелокальными и запаздывающими. Пренебрегая нелокальностью и запаздыванием термодинамических сил, можно получить

обычно используемые локальные соотношения. В частности, для изотропной среды определяющие соотношения имеют следующий вид

$$\mathbf{J}'_{2f}(\mathbf{r}, t) = p_f(\mathbf{r}, t) \mathbf{U} - (\mu_{ff}^s + \mu_{fb}^s + \mu_b^s) \nabla \mathbf{u}_f^s(\mathbf{r}, t), \quad (5a)$$

$$\mathbf{J}'_{3f}(\mathbf{r}, t) = \lambda_{ff} \nabla \beta_f(\mathbf{r}, t) + \lambda_{fb} \nabla \beta_b(\mathbf{r}, t), \quad (5b)$$

$$\mathbf{j}_{2f}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \dot{j}'_{3f}(\mathbf{r}, t) = \omega_{fb}(\beta_f - \beta_b), \quad (5c)$$

$$\mathbf{J}_{fb}(\mathbf{r}, t) = -(\mu_{bf}^s + \mu_{bb}^s) \nabla \mathbf{u}_f^s(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{j}_{fb}(\mathbf{r}, t) = -\sigma_{fb} \mathbf{u}_f(\mathbf{r}, t). \quad (5d)$$

где μ , λ , σ , ω – коэффициенты сдвиговой вязкости, теплопроводности и межфазных сил, p_f – давление флюида.

Выражение для потока тепла существенно упрощается, если температуры стенки и флюида одинаковы. В этом случае $\dot{j}'_{3f} = 0$,

$$\mathbf{J}'_{3f}(\mathbf{r}, t) = (\lambda_{ff} + \lambda_{fb}) \nabla \beta_f(\mathbf{r}, t). \quad (6)$$

Таким образом, определяющие соотношения (5), (6) радикально отличаются от соответствующих соотношений в объеме. Здесь, во-первых, появляются межфазные силы, определяющие обмен импульсом и энергией с ограничивающими его стенками, а во-вторых, коэффициенты переноса являются эффективными и помимо обычных коэффициентов вязкости μ_{ff}^s и теплопроводности λ_{ff} содержат еще дополнительные члены, обусловленные взаимодействием молекул флюида со стенками. Таким образом, коэффициенты переноса флюида в стесненных условиях не просто не совпадают с объемными значениями, они не определяются лишь параметрами флюида. Вязкость и теплопроводность флюида в стесненных условиях являются свойствами всей системы «флюид – поверхность».

Коэффициенты переноса в соотношениях (5), (6) определяются так называемыми флуктуационно-диссипационными теоремами, которые связывают их с интегралами от корреляционных функций соответствующих динамических переменных. В частности, составляющие коэффициента вязкости определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \mu_{ff}(\mathbf{r}) &= \frac{\beta_f}{5} \int d\mathbf{r}_1 \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}_{2f}^s(\mathbf{r}) : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}_{2f}^s(\mathbf{r}_1) \right\rangle_0, \\ \mu_{fb}(\mathbf{r}) &= \frac{\beta_f}{5} \int d\mathbf{r}_1 \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}_{2f}^s(\mathbf{r}) : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}_{fb}^s(\mathbf{r}_1) \right\rangle_0, \\ \mu_b^s(\mathbf{r}) &= \frac{\beta_b}{5} \int d\mathbf{r}_1 \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}_{2b}^s(\mathbf{r}) : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}_{fb}^s(\mathbf{r}_1) \right\rangle_0 \end{aligned} \quad (7)$$

Первое из этих соотношений идентично формуле Грина–Кубо для флюида в открытом объеме, второе и третье описывают дополнительные взаимодействия флюида с ограничивающими поверхностями и не имеют классических аналогов.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Andryushchenko, V. Rudyak. *Defect and Diffusion Forum.* **312** (2011) 417.
2. V.Ya. Rudyak, A.A. Belkin, V.V. Egorov, D.A. Ivanov. *Int. J. of Multiphysics.* **5** (2011) 145.
3. В.А. Андрющенко, В.Я. Рудяк. *Вестник ТГУ. Серия: Математика и Механика.* **18** (2012) 63.
4. G. Karnidakis, A. Beskok, N. Aluru. *Microflows and nanoflows – Interdisciplinary Applied Math.* Springer Science+Business Media, 2005.
5. Y.-C. Liu, Qi Wang, L.-H. Lü. *Chinese J. Chemistry.* **22** (2004) 238.

6. В.Я. Рудяк. *Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях*. Новосибирск: Наука, 1987.
 7. В.Я. Рудяк. *Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2. Гидромеханика*. Новосибирск: НГАСУ, 2005.
 8. В.Я. Рудяк, А.А. Белкин. *Мат. моделирование*. **8** (1996) 33.
 9. В.Я. Рудяк, А.А. Белкин. *СибЖИМ*. **5** (2002) 145.
 10. V.Ya. Rudyak, A.A. Belkin. *J. Aerosol Sci.* **25** (1994) S387.
-

СУБМИКРОННОЕ И НАНОРАЗМЕРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ИМПРЕГНАЦИИ И РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ И ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

Гильмутдинов И.М., Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.И.,
Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.

E-mail: gilmutdinov@kstu.ru

В последние годы ведутся интенсивные исследования процессов сорбции и порообразования в системе «полимер-сверхкритический флюид». Наиболее широко в этих системах используется сверхкритический диоксид углерод (СК CO₂). Это объясняется тем, что СК CO₂ не токсичен, экологически чистый растворитель, следовательно, способен заменить токсичные органические соединения в ряде химических процессов. Так же СК CO₂ способен растворять в себе остатки ряда органических растворителей, тем самым обеспечивать чистоту получаемой продукции. К тому же, применение СК диоксида углерода позволяет подстраивать его физические свойства (плотность, коэффициент диффузии, растворяющую способность и т.д.) незначительно изменяя давление и температуру. Широкий спектр физико-химических процессов, таких как поликонденсация, полимеризация, вспенивание, получение полимерных композитов, импрегнация и модификация полимеров, связан с сорбцией СК CO₂ [1].

Для проведения исследований создана экспериментальная установка (рис.1) и разработана методика проведения процесса сорбции полимеров сверхкритическим диоксидом углерода.

Данная установка позволяет проводить исследования в диапазоне давлений 6-60 МПа и температуры 20-350 °С.

Перед началом эксперимента производится загрузка исследуемого вещества в ячейку (10). Далее включается термостат (6), который требуется для охлаждения головок насоса (5) и теплообменника (3). Процесс термостатирования продолжается до тех пор, пока температура охлаждающей жидкости не достигнет значения -5 °С.

Температура ячейки задаётся и поддерживается с помощью блока управления (11). Далее открывается вентиль баллона (1) откуда диоксид углерода с первоначальным давлением 5-6 МПа попадает в охлаждающий теплообменник (3) через фильтр осушитель (2). После перехода в жидкую фазу CO₂ через расходомер (4) поступает в насос (5), где сжимается до заданного давления, после чего диоксид углерода поступает в ячейку (10). Вследствие нагрева CO₂ переходит в сверхкритическое состояние и начинает взаимодействовать с исследуемым веществом. После выдержки в среде сверхкритического диоксида углерода температуру в ячейке снижают до комнатной и медленно сбрасывают давление в системе. Вентиль (8) находится в открытом положении, а дроссель - вентиль (14) позволяет контролировать расход CO₂, тем самым и скорость сброса давления.

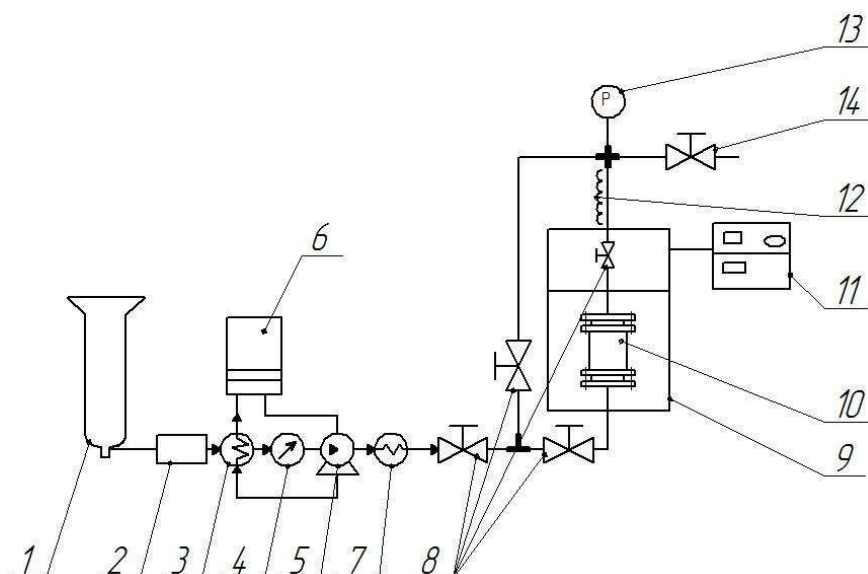


Рис.1. Принципиальная схема экспериментальной установки. 1 – баллон с CO_2 , 2 – фильтр осушитель, 3 – теплообменник охлаждения, 4 – расходомер, 5 – насос высокого давления, 6 – термостат, 7 – электронагреватель, 8 – вентиль, 9 – ленточный нагреватель, 10 – экспериментальная ячейка, 11 – блок управления температурой и давлением, 12 – нагреватель, 13 – манометр, 14 – дроссельный вентиль

В качестве исследуемых объектов используются:

- гранулы полистирола со среднемассовой молекулярной массой $M=230000$ г/моль.
- гранулы полипропилена марки PP 1362 RPARTIA 13-81106, ТУ 2211-136-05766801-2006, ОАО «НКНХ».

На первом этапе данной работы проведено сравнение экспериментальных результатов с литературными данными. Проведено сравнение диаметров образующихся пор при помощи оптического микроскопа Levenhuk T640. Апробация произведена с результатами представленной в работе [2].

Исследование влияния СК CO_2 на пористость проводилось в диапазоне давлений 15,5 -25 МПа и температуры 38-65 °С. Время выдержки образцов в среде СК диоксида углерода составляло 2,5 часа. Результаты сравнения экспериментальных данных представлены на (рис.2а – влияние давления на диаметр пор, б – влияние температуры на диаметр пор).

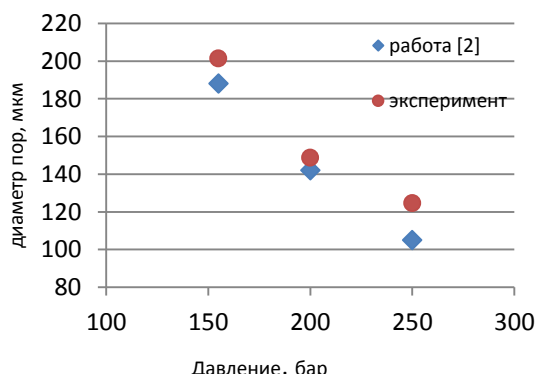


Рис.2 а) Влияние давления системы на диаметр пор

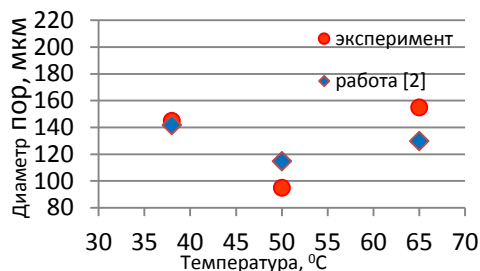


Рис.2 б) Влияние температуры системы на диаметр пор

Как видно из полученных графиков, результаты полученные на установке, созданной в данной работе сопоставимы с литературными данными в пределах погрешности.

Так же было проведено исследование влияния давления и температуры на общую пористость и объем пор полипропилена в процессе обработки сверхкритическим диоксидом углерода. Исследования проводились в диапазоне давлений 10-35 МПа и диапазоне температур 40-90 °С. Время выдержки образцов под давлением составляло 180 минут, время сброса давления 30 минут, температура выдержки после сброса давления 70 °С, время выдержки после сброса давления 120 минут.

В таблице 1. представлены условия и результаты проведения исследований.

Исследование общей пористости полимерных материалов проводилось методом заполнения пор жидкостью под давлением. Дистиллированная вода при температуре 20°С и давлении 30 МПа подается в емкость заполненной гранулами полимера (с известной массой). Продолжительность эксперимента составляет 30 минут. После проведения эксперимента взвешивается масса образцов. Далее по формуле:

$$W = \frac{M - m}{m\rho_{300}},$$

где M – масса образцов после заполнения водой, m – масса образцов до заполнения, ρ_{300} – плотность воды при давлении 30 МПа.

Рассчитывается общая пористость полимерных материалов после обработки с СК CO₂ [3].

Таблица 1

№	Температура насыщения, °С	Давление системы, МПа	Общая пористость, см ³ /г
1	60	10	0,00637
2		15	0,00835
3		20	0,01598
4		25	0,0517
5		30	0,02240
6		35	0,02201
7	40	25	0,04454
8	50		0,04846
9	70		0,02079
10	80		0,01204
11	90		0,00721

На рис. 3 а) и б) изображены зависимости общей пористости полипропилена от давления и температуры обработки СК диоксидом углерода.

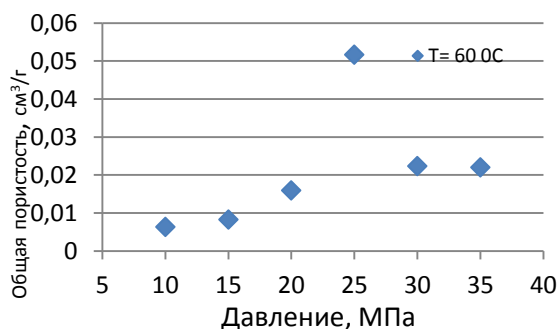


Рис. 3 а) зависимость общей пористости полипропилена от давления на изотерме $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$

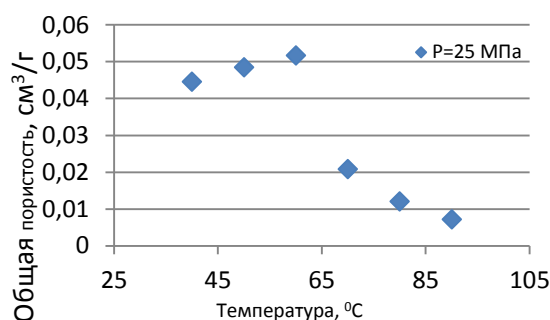


Рис. 3 б) зависимость общей пористости полипропилена от температуры на изобаре $P=25\text{ МПа}$

Как видно из рис. 3 а) общая пористость увеличивается с увеличением давления до 25 МПа, после дальнейшего повышения давления наблюдается резкий спад общей пористости. На рис. 3 б) наблюдается аналогичное изменение общей пористости. Такое явление объясняется тем, что при более высоких давлениях и температурах наблюдается взаимная растворимость полипропилена и СК диоксида углерода.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ МК-4440.2014.8

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. *Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки*. Казань, 2007.
2. Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, Э.Е. Саид-Галиев и др. *СКФ ТП*. **1** (2006) 77.
3. Патент РФ №2263894.
4. И.Ш. Абдуллин и др. *Вестник Казанского технологического университета*. **4** (2013) 152.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАСТ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО НАНОГРАФЕНА

Дивин А.Г., Мищенко С.В., Любимова Д.А., Беляев П.С., Петрашева М.А.
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Россия, 392000,
Тамбов, ул. Советская, д.106. E-mail: kafedra@uks.tstu.ru

В настоящее время активно разрабатываются новые материалы, имеющие специфические эксплуатационные свойства (сверхпрочность, твердость, хими- и термостойкость и др.). Наиболее перспективными в этом плане являются углеродные наноматериалы, а также композиты, включающие в себя добавки из этих материалов.

В последнее время внимание исследователей всего мира привлекает такая модификация углерода как графен - двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. По оценкам ученых, графен обладает большой механической жёсткостью и рекордно большой теплопроводностью (~ 1 ТПа и $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно) [1]. Однако, промышленное производство графена вызывает существенные трудности. В Тамбовском государственном техническом университете разработана технология получения окисленного многослойного графена, основанная на разделении графитовых слоёв с использованием химических окислителей. Воздействие на графит сильных окислителей, приводит к окислению внутренних слоёв графита. Это сопровождается увеличением межслойного расстояния в кристалле и соответственно снижением энергии взаимодействия между слоями. Полученный материал диспергируется ультразвуком на графеновые нанопластинки в растворе и фильтруется. После фильтрации паста содержит 7...8 % твердого вещества. На основе данного материала не представляет труда приготовить пасту на основе жидкостей с более высокой температурой кипения, например глицерина.

Ниже приведено описание измерительной установки и результаты измерения теплопроводности получаемой гетерогенной системы на основе окисленного многослойного графена.

Для определения зависимости теплопроводности полученных паст использовался модернизированный прибор ИТ-λ-400. Данный прибор разработан под руководством ученых из Санкт-Петербурга: Е.С. Платунова, В.В. Курепина и С.Е. Буравого. В течение 15 лет до 1991 года он выпускался серийно на одном из заводов СССР. Температурный режим исследуемого образца в ходе измерений с помощью данного прибора является обобщением квазистационарного и регулярного режимов, что позволяло определять зависимость теплопроводности материалов от температуры с погрешностью до 7 %. Однако существенным недостатком данного средства измерения является необходимость личного присутствия оператора и его непосредственного участия в реализации измерительных процедур. Модернизация прибора заключалась в оснащении измерительной ячейки вышеупомянутого прибора системой сбора данных и управления на основе аппаратного и программного обеспечения фирмы National Instruments (США), что позволило автоматизировать процесс измерений и повысить их точность. Принципы автоматизации теплофизического эксперимента совпадают с подходами, изложенными в статьях [2-3]. Как оказалось, модернизация прибора явилась более эффективной, чем покупка современного прибора с аналогичными возможностями.

Измерительный блок прибора (см. рис 1) включает в себя нагреватель 5, тепловой поток от которого проходит через тепломер с преобразователем теплового потока 9 и контактную медную пластину ампулу 8 с исследуемым образцом (исследуемой жидкостью) 1 с ампулой и далее в стержень. Охранный колпак 3 вместе с нагревателем 4 образуют адиабатическую оболочку, предназначенную для предотвращения теплообмена объекта измерения с внешней средой.

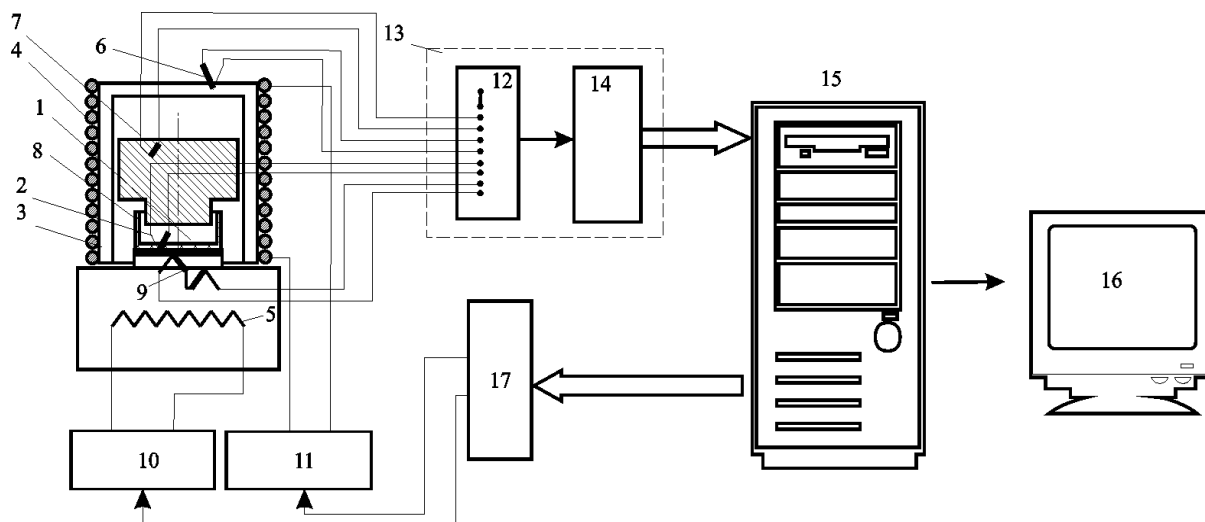


Рис. 1. Функциональная схема модернизированного прибора ИТ-λ-400

Температура оболочки в процессе эксперимента поддерживается равной температуре стержня за счет изменения мощности нагревателя в зависимости от разности термо-э.д.с. преобразователей 6 и 7 (в соответствии с ПИД-законом регулирования). Кроме этого, в эксперименте регистрируются перепад температур на образце и тепловой поток, измеряемые соответственно при помощи преобразователей 2, 7 и дифференциального термопреобразователя 9. Темп разогрева образца поддерживается постоянным, и может регулироваться в пределах $0,02 \div 0,15$ К/с за счет управления мощностью нагревателя 5.

Для обеспечения возможности измерения теплопроводности жидкостей изготовлена измерительная ячейка, показанная на рис. 2. Она включает в себя ампулу 2 со стенками из капролона и медным дном, размещенную на медной пластине 1. В ампулу помещается исследуемый материал, а сверху, на трубки термодпар 3, устанавливается стержень 5, фиксируемый на заданной высоте винтами 4. Для обеспечения нужного положения стержня, применяется диск из полиметилметакрилата известной толщины, устанавливаемый в ампулу под стержень 5, после чего в отверстия стержня устанавливались винты до их касания с трубками термодпар 3. Таким образом, после удаления диска из ампулы и заливки в нее исследуемого материала была известна толщина слоя пасты между стержнем 5 и дном ампулы.

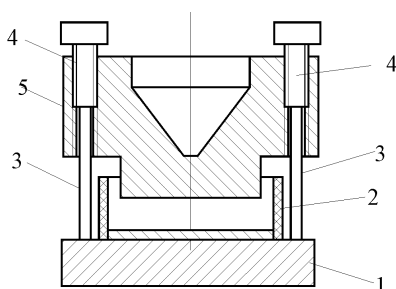


Рис. 2. Схема измерительной ячейки модернизированного прибора ИТ-λ-400

Регулирование температур, регистрация и обработка экспериментальных данных осуществляются с использованием персонального компьютера 15 с монитором 16, оснащенного многофункциональной платой сбора ПСД данных типа NI USB 6008 фирмы National Instruments. Термоэлектрические преобразователи подключены к плате сбора данных 13 типа NI USB 9211А, в состав которой входят коннектор 12 и блок NI USB 9211 14 с усилителем, фильтром и 24-разрядным АЦП. Плата имеет компенсацию температуры холодных спаев термодпары, а также позволяет проводить автокалибровку. Использование

этой платы позволило существенно увеличить точность измерения температур, что в свою очередь благоприятно сказалось на точности измерения теплопроводности. Регулирование температуры адиабатической оболочки осуществляется согласно пропорционально-интегрального (ПИ) закона регулирования, реализованного программно.

Управляющие воздействия поступают на нагреватели 4 и 5 (см. рис. 1) от аналоговых выходной платы сбора данных через усилители мощности 10 и 11 типа БУСТ фирмы ОВЕН (Россия). Уровень воздействий рассчитывается по программе.

В качестве стандартного образца при калибровке прибора использовалось кварцевое стекло. Калибровка показала, что погрешность измерения не превышает 7 %.

Согласно приведенной методики была определена зависимость теплопроводности слоя пасты на основе окисленного многослойного графена и 7 % воды. Толщина слоя составила 2.75 мм. График полученной зависимости показан на рис. 3

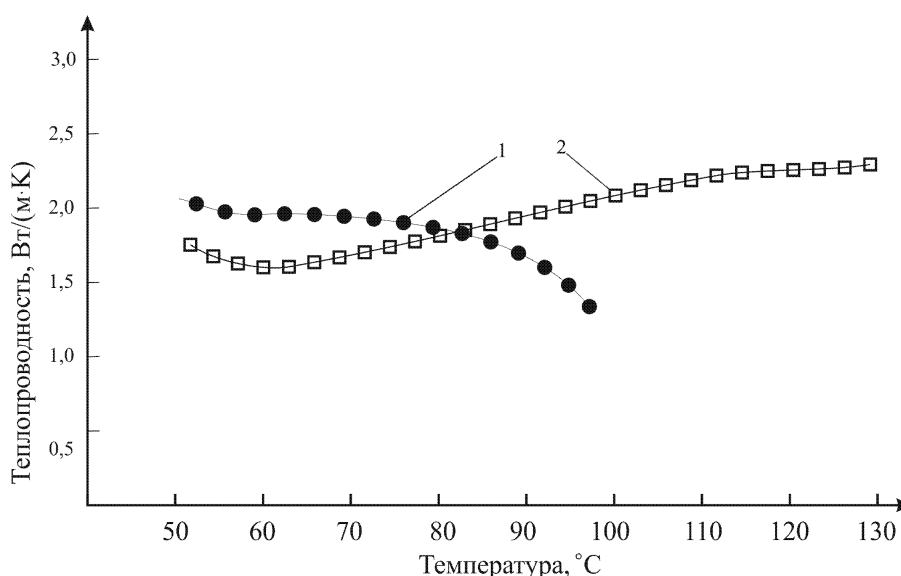


Рисунок 3. Зависимость от температуры теплопроводности пасты с добавкой 8 % окисленного многослойного графена (1 - на основе воды, 2 - на основе глицерина)

Анализ данной зависимости 1 (см. рис.3) показывает, что уменьшение теплопроводности при увеличении температуры вызвано испарением воды и, как следствие, повышением теплового контактного сопротивления между пластинками графена. Если вместо воды использовать глицерин, можно получить достаточно хорошее средство для уменьшения тепловых контактных сопротивлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Графен [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/?oldid=61298147>.
2. А.Г. Дивин, С.В. Мищенко, С.В. Пономарев и др. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* **8** (2008) 42.
3. М.П. Беляев, В.П. Беляев, А.Г. Дивин. *Вестник Тамбовского государственного технического университета.* **4** (2010) 797.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕРМОАНАЛИЗАТОРОВ ДТА-500 И ДТА-900 ДЛЯ
НАУЧНЫХ И УЧЕБНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ**

Кабалоев З.В.

*Северо-Осетинский государственный университет имени К. Л. Хетагурова, Россия, 362025,
Владикавказ, ул. Ватутина, 44-46.
E-mail: kabaloev_zalim@mail.ru*

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) в современном виде является высокочувствительным и совершенным методом фазового анализа конденсированных гетерогенных систем, позволяющим определять наряду с термодинамическими параметрами веществ (теплоёмкость и её изменение, температура и энтальпия фазовых переходов) кинетические характеристики процессов в условиях линейного изменения температуры. Метод ДТА удачно сочетает в себе экспрессность и информативность с простотой конструкции и надёжностью термоаналитических ячеек.

В настоящее время, области применения термического анализа в промышленности, химии и других науках расширяются очень быстро. Методы оказались полезными почти во всех областях химии, особенно широкое распространение в последнее время они получили в химии полимеров.



Рисунок 1. Дифференциальный термоанализатор (ДТА-500)

На рис. 1 показан дифференциальный термоанализатор ДТА-500. В данной модели предполагается исследования веществ в пределах от - 100 С° до + 500 С°. Вместо сосудов Степанова применяется ячейка изготовленная из бумаги фольги в которую помещается исследуемое соединение.



Рисунок 2. Дифференциальный термоанализатор (ДТА-900)

На рис. 2 показан дифференциальный термоанализатор ДТА-900. В данной модели предполагается исследования веществ в пределах от - 100 С° до + 900 С°. Здесь применяются сосуды Степанова идентичные как для прибора Н.С. Курнакова ФРУ-64. На данной модели можно проводить исследования соединений подверженных к окислительно-восстановительным свойствам.

Возрастающие требования к качеству исходных материалов и готовой продукции, рациональному использованию сырья, совершенствование и разработка новых технологических процессов и связанные с этим задачи контроля и управления и, наконец, охрана окружающей среды диктуют необходимость дальнейшего совершенствования и развития метода и аппаратуры ДТА, а также совершенствования его приложений. Повышение требований к термоаналитическим комплексам в плане повышения чувствительности, точности, разрешающей способности, снижения времени измерения определяет в настоящее время тенденцию к усложнению термоаналитических систем и их удорожанию.

Лучшее по сравнению с устройствами ДТА разрешение по температуре имеют устройства дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) мощностного типа, принцип действия которых основан на автоматической компенсации электрическим током разности температур между ячейками с исследуемым образцом и эталоном. Однако аппаратура ДСК значительно дороже аппаратуры ДТА, термоаналитические ячейки ДСК конструктивно сложны и чувствительны к химическим и механическим воздействиям, которые возникают, например, при исследовании взрывчатых веществ и могут вывести из строя дорогостоящий прибор.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ

Корценштейн Н.М., Лебедева Л.Н., Петров Л.В., Самуйлов Е.В.

*ОАО «Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского», Россия, 119991, Москва,
Ленинский пр., 19. E-mail: naumkor@yandex.ru*

Присутствие высокодисперсных частиц в воздушной среде является экологически опасным [1]. Одним из источников указанного вида загрязнения атмосферы является эмиссия

субмикронных частиц при сжигании углей. В этом случае опасность представляют не только сами частицы, но также и то, что на их поверхности могут конденсироваться различные вредные вещества, например, некоторые токсичные микроэлементы, содержащиеся в углях [2-4]. Вероятным механизмом образования субмикронных частиц считается объемная конденсация паров веществ, образующихся из минеральной части углей в процессе горения («solid-vapor-particulate pathway» [5-7]). Для эффективного улавливания указанных частиц необходимо знание параметров образующихся при горении конденсационных аэрозолей, таких как численная концентрация частиц и распределение их по размерам, что может обеспечить численное моделирование процесса объемной конденсации. Применительно к продуктам сжигания углей, представляющих собой многокомпонентную реагирующую систему, целесообразно применение комплексного – термодинамического и кинетического – подхода [8]. В соответствии с этим подходом, на первом этапе методами химической термодинамики определяются составы газовой и конденсированных фаз, последовательность конденсации различных веществ по мере понижения температуры продуктов сгорания вдоль технологического тракта. С учетом результатов термодинамического анализа на втором этапе из решения кинетического уравнения объемной конденсации определяются искомые параметры конденсационного аэрозоля.

Предметом исследования данной работы были продукты сжигания 16 видов энергетических углей различных месторождений России и некоторых других стран. Для изучения механизма образования высокодисперсного зольного уноса представляют интерес вещества, которые при сжигании угля испаряются при топочных температурах, и далее при охлаждении вследствие объемной конденсации из них могут образоваться субмикронные частицы летучей золы. К наиболее летучим из золообразующих элементов угля относятся калий и натрий. Поэтому именно они были выбраны для проведения термодинамического анализа образования и конденсации паров этих элементов и их соединений при сжигании углей. Результаты первого этапа исследования представлены в [9]. В данной работе представлены результаты второго этапа исследования.

Рассматривалось стационарное одномерное течение продуктов сгорания в канале постоянного сечения с постоянной скоростью и заданным осевым градиентом температуры, моделирующим охлаждения продуктов сгорания в технологическом тракте. На основании результатов первого этапа рассматривалась конденсация паров сульфата калия в объеме продуктов сгорания. В соответствии с распространенным в литературе подходом, для моделирования процесса объемной конденсации пересыщенного пара использовано кинетическое уравнение для функции распределения капель по размерам и его численное решение моментным методом. В случае гомогенной конденсации без учета коагуляции капель указанное уравнение имеет вид (см., например, [10]):

$$v \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial(\dot{r}f)}{\partial r} = \frac{I}{\rho_{\Sigma}} \delta(r - r_{cr}), \quad (1)$$

где f – массовая функция распределения капель по размерам, нормированная на число капель в единице массы паро-газо-капельной смеси, v – скорость потока, x – координата вдоль оси потока, r – радиус капли, \dot{r} – скорость роста капель, I – скорость нуклеации, ρ_{Σ} – плотность паро-газо-капельной смеси, δ – дельта-функция Дирака, r_{cr} – критический радиус капель. При условии, что размер капель много меньше средней длины свободного пробега λ для решения уравнения (1) успешно применяется моментный метод, который позволяет получить эквивалентную (1) систему моментных уравнений для первых четырех моментов функции распределения [10]:

$$\frac{d\Omega_n}{dx} = n \frac{\dot{r}}{v} \Omega_{n-1} + \frac{I}{v\rho_{\Sigma}} r_{cr}^n. \quad (2)$$

Моменты функции распределения определяются следующим образом:

$$\Omega_n = \int_{r_{cr}}^{\infty} r^n f dr. \quad (3)$$

Нулевой момент Ω_0 равен числу капель в единице массы смеси, третий момент Ω_3 – их суммарному объему в единице массы смеси, средний размер (радиус) капель есть отношение первого момента к нулевому. Сама функция распределения восстанавливается по результатам решения. При интегрировании системы уравнений (2) использовалась классическая теория Фольмера-Френкеля-Зельдовича [10] для вычисления скорости нуклеации и формула Герца-Кнудсена [10] для вычисления скорости роста капель. В соответствии с комплексным подходом [8] текущая концентрация конденсирующегося компонента (аналог парциального давления пара) определялась в предположении существования термодинамического равновесия в газовой фазе в процессе объемной конденсации. Соответствующее выражение имеет вид

$$N_{K_2SO_4} = \left(\sqrt{1 + 8N_K K_{eq}} - 1 \right)^2 / 16K_{eq} \quad (4)$$

$$N_K = N_K^0 - \Delta N_K$$

Здесь $N_{K_2SO_4}$ - текущее число молей сульфата калия в процессе конденсации, N_K^0 - концентрация калия в угле, ΔN_K - убыль калия из газовой фазы, определяемая на каждом шаге численного интегрирования через Ω_3 , K_{eq} - константа равновесия реакции образования сульфата калия в газовой фазе продуктов сгорания.

Результаты расчетов представлены на Рис. 1-3.

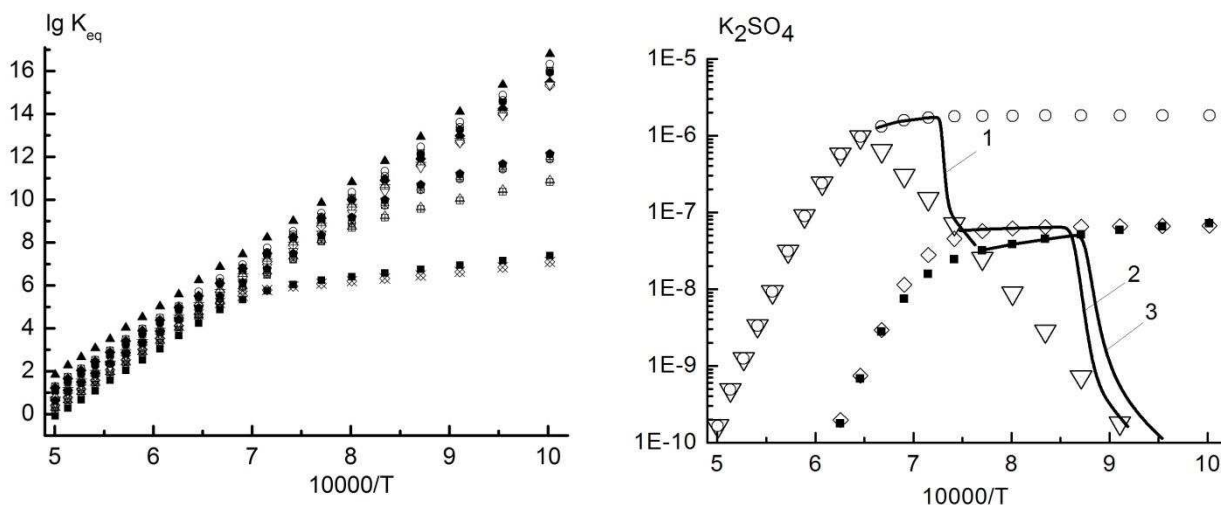


Рис.1. Слева - температурная зависимость константы равновесия реакции образования сульфата калия в газовой фазе продуктов сгорания рассмотренных углей по данным термодинамических расчетов на первом этапе. Справа - изменение числа молей K_2SO_4 в процессе объемной конденсации (сплошные кривые) для продуктов сгорания трех видов углей: 1 - донецкий, 2 - кузнецкий, 3 – березовский. Треугольникам соответствует кривая термодинамического равновесия сульфата калия; кружки, квадраты, ромбы соответствуют замороженным (по конденсации) кривым

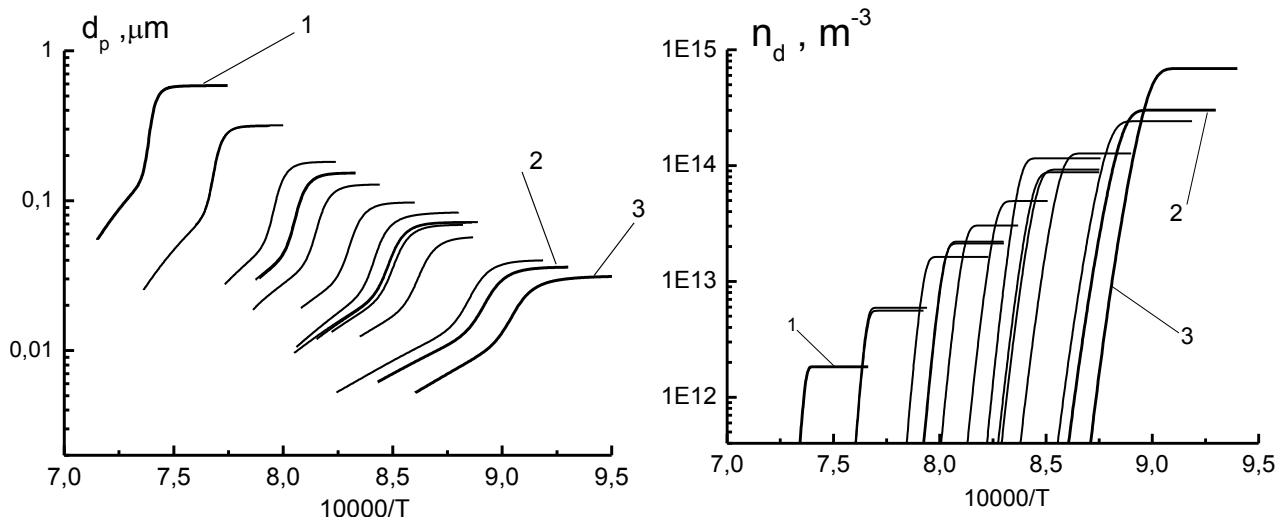


Рис.2. Слева - изменение среднего размера частиц в процессе объемной конденсации в продуктах сгорания рассмотренных углей. Справа - изменение счетной концентрации частиц в процессе объемной конденсации в продуктах сгорания углей: 1 - донецкий, 2 - кузнецкий, 3 – березовский

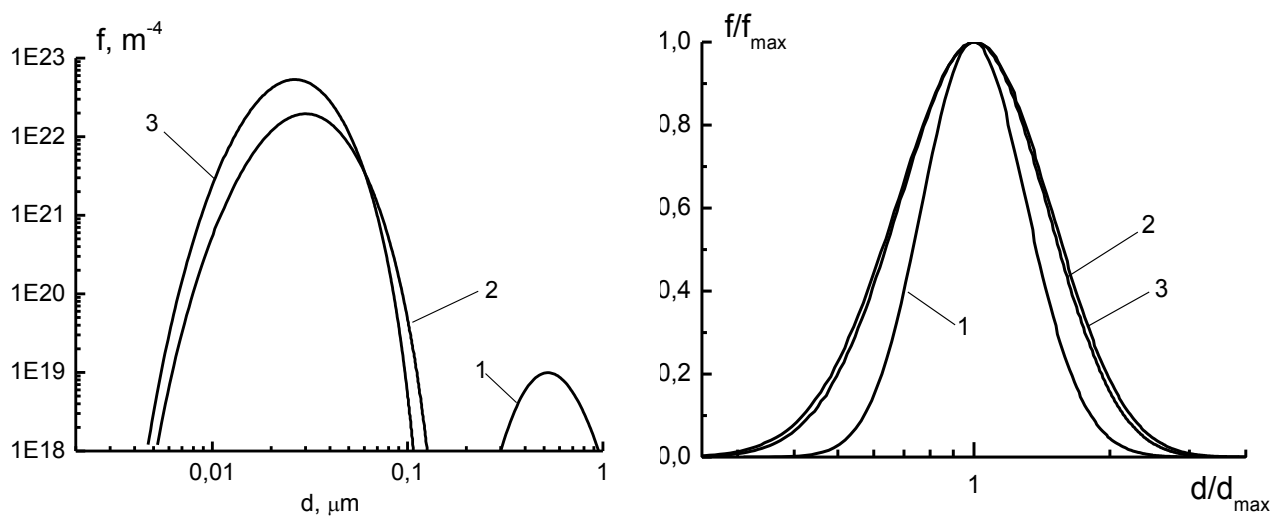


Рис.3. Функция распределения по размерам частиц, образовавшихся в процессе объемной конденсации в продуктах сгорания углей: 1 - донецкий, 2 - кузнецкий, 3 – березовский. Слева – нормировка на счетную концентрацию капель. Справа – нормировка на параметры, соответствующие максимуму функции $f(d)$

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-00962а).

ЛИТЕРАТУРА

1. D.W. Dockery, C.A. Pope C.A., J.D., X.P. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris and F.E. Speizer. *New England Journal of Medicine*. **329** (1993) 1753.
2. F. Vejahati, Z. Xu, R. Gupta. *Fuel*. **89** (2010) 904.
3. E. Soco, J. Kalemkiewicz. *Fuel*. **88** (2009) 1513.

4. J. Li, X. Zhuang, X. Querol. *Fuel*. **90** (2011) 240.
5. L.Zhang, Y. Ninomiya. *21nd Pittsburg Coal Conference*, September 13-17, 2004. Session 19.1. Osaka, Japan.
6. F.C. Lockwood, S. Yousif. *Fuel Processing Technology*. **65-66** (2000) 439.
7. J.Tomeczek, H.Palugniok. *Fuel*. **81** (2002) 1251.
8. Н.М. Корценштейн, Е.В. Самуйлов. *Известия РАН. Энергетика*. (2005) 169.
9. Л.Н. Лебедева, Н.М. Корценштейн, Е.В. Самуйлов. *Теплоэнергетика*. **12** (2014), Н.М. Корценштейн, Л.Н. Лебедева, Е.В. Самуйлов. *Тезисы докладов РНКТ-14*. Казань, 2014.
10. Л.Е. Стернин. *Основы газодинамики двухфазных течений в соплах*. М.: Машиностроение, 1974.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В НАНОЖИДКОСТЯХ

Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.

*Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
(Сибстрин), Россия, 630008, ул. Ленинградская, 113, г. Новосибирск.*

E-mail: valery.rudyak@mail.ru

Наножидкости представляют собой двухфазную систему, состоящую из несущего флюида и наночастиц. Одной из важнейших характеристик наножидкостей являются коэффициенты переноса, в частности, коэффициенты диффузии и термодиффузии наночастиц и эффективный коэффициент вязкости. В работах [1,2] методом молекулярной динамики было показано, что коэффициент диффузии наночастиц не описывается классическим соотношением Эйнштейна для броуновских частиц и зависит, в частности, от массы наночастиц, а автокорреляционная функция скорости наночастиц является суперпозицией двух экспонент с существенно различными временами релаксации. Однако в [1] для описания взаимодействия молекул и молекул с частицей использовался потенциал твердых сфер, а в [2] взаимодействие наночастица–молекула моделировалось межмолекулярным потенциалом Леннард-Джонса (Л-Д), константы которого выбирались произвольным образом. Ранее для моделирования процессов переноса в разреженных наногазовзвесах авторами был построен потенциал взаимодействия наночастица–молекула Рудяка–Краснолуцкого (РК) [3-6]. Первой задачей нашей работы является моделирование диффузии наночастиц с использованием более реалистичного потенциала РК. Взаимодействие молекул описывается потенциалом Л-Д.

Поскольку практически все приложения наножидкостей связаны с течениями в каналах, значение коэффициента вязкости является определяющим фактором их применения. В настоящее время надежно установлено, что вязкость наножидкостей существенно превосходит вязкость обычных дисперсных жидкостей при равных объемных концентрациях дисперсных частиц и не описывается ни одной классической теорией вязкости таких жидкостей (Эйнштейна, Бэтчелора, Кригера и т.д.) (см. обзоры [7-9]). В работах [10-11] методом молекулярной динамики для потенциала твердых сфер было показано, что эффективный коэффициент вязкости наножидкости зависит не только от объемной концентрации наночастиц, но и от их размера, причем с уменьшением размера наночастиц он растет. Позднее это было подтверждено экспериментально [9,12-14]. Однако в некоторых работах получена противоположная зависимость от размера наночастиц. В работе [15] отмечается, что вязкость наножидкостей зависит также от материала наночастиц. Это соответствует данным кинетической теории наногазовзвесей, где такая зависимость достоверно установлена [5,6]. Получение систематических данных, которые позволили бы

однозначно ответить на вопрос о зависимости вязкости наножидкостей от размера и материала наночастиц является второй задачей данной работы.

Для моделирования применялся стандартный метод молекулярной динамики [16–17]. Использовалась кубическая ячейка с периодическими граничными условиями. Взаимодействие молекул несущей среды между собой определялось потенциалом Л-Д, молекул несущей среды с наночастицей — потенциалом РК, взаимодействие наночастиц — специально построенным потенциалом [18].

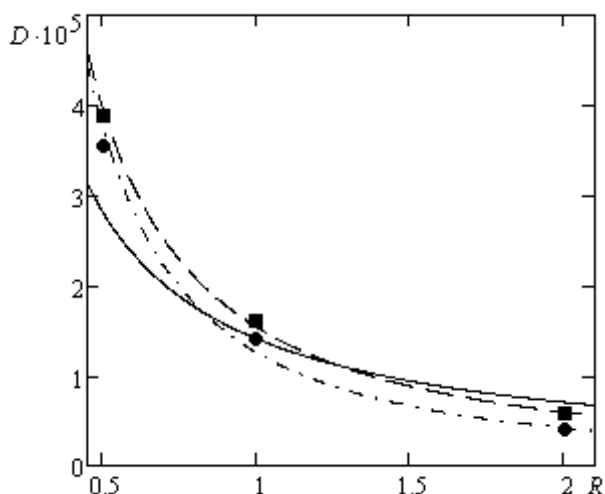


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) от радиуса (нм) наночастиц

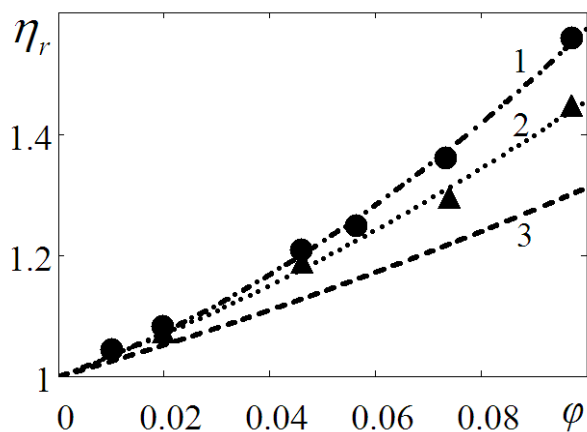


Рис. 2. Зависимость вязкости наножидкости от объёмной доли наночастиц из разных материалов

Коэффициент диффузии наночастицы рассчитывался по формуле Грина–Кубо. Были проведены расчеты коэффициента диффузии наночастиц из лития и алюминия диаметром $1 \div 4$ нм в аргоне при температуре 322.5 К и плотности аргона $n\sigma^3 = 0.707$. Полученные зависимости представлены на рис. 1. Штриховая линия и квадратики обозначают данные по диффузии наночастиц из лития, штрихпунктирная линия и кружочки – наночастиц из алюминия, сплошная – по формуле Эйнштейна. Во всех случаях формула Эйнштейна не описывает наблюдаемых значений коэффициента диффузии. Кроме того, значения коэффициентов диффузии зависят от материала частиц. В общем случае зависимость коэффициента диффузии от радиуса наночастицы описывается степенной функцией $D = aR^{-k}$. Для наночастиц из лития $k_{Li} = 1.37$, а из алюминия — $k_{Al} = 1.59$.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры можно описать степенной функцией

$$D = aT^n, \quad (1)$$

где показатель n не универсален и зависит от материала наночастицы и от её размера. В частности, для диффузии наночастиц из лития диаметром 2 нм в аргоне ($n\sigma^3 = 0.707$) $n = 1.1$. Соответствующая зависимость, определяемая формулой Эйнштейна дает значительно более медленный рост.

Поскольку все исследуемые наножидкости имели сравнительно небольшую концентрацию наночастиц, то можно было ожидать, что полученный коэффициент вязкости будет описываться квадратичной зависимостью от объёмной концентрации наночастиц ϕ

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r = 1 + a_1\varphi + a_2\varphi^2, \quad (2)$$

где η_0 – вязкость чистого аргона. Проведенные расчеты показали, что это действительно так. Зависимость безразмерного коэффициента вязкости η_r от объемной концентрации наночастиц представлена на рис. 2. Плотность несущего флюида равнялась $\rho = 0.707$, а температура – $T = 300$ К, кружки соответствуют данным для наножидкости с частицами Li, треугольники – с частицами Al, диаметр наночастиц равнялся 2 нм. Для наножидкостей с наночастицами из лития в формуле (2) получены значения $a_1=3.20$, $a_2=25.38$ (штрихпунктирная линия 1 на рис. 2), из алюминия – $a_1=3.25$, $a_2=13.06$ (пунктирная линия 2 на рис. 2). Штриховой линией 3 на рис. 2 показана зависимость, выведенная Бэтчелором [19] с учетом гидродинамического взаимодействия дисперсных частиц и их броуновского движения. Сопоставление приведенных выше данных показывает, что во всех случаях коэффициент вязкости оказывается существенно больше, чем для обычных дисперсных жидкостей, описываемых формулой Бэтчелора.

Второе важное обстоятельство состоит в том, что коэффициенты вязкости жидкостей с наночастицами из алюминия и лития существенно различные. Таким образом, вязкость наножидкостей действительно зависит от материала наночастиц.

Чтобы ответить на вопрос о характере зависимости коэффициента вязкости от размера наночастиц были проведены расчёты наножидкостей с наночастицами из лития диаметром 1, 2, 4 нм. Полученные молекулярно-динамическим моделированием данные можно аппроксимировать, например, следующей экспоненциальной зависимостью от диаметра наночастиц

$$\eta_r = \eta_B + (5.25\varphi + 40.94\varphi^2) \exp(-0.208D/d), \quad (3)$$

где D – диаметр наночастиц, d – диаметр молекул. С уменьшением размера наночастиц коэффициент вязкости растет. В пределе $D/d \gg 1$ корреляция (3) переходит в формулу Бэтчелора.

Третьей задачей является изучение термодиффузии наночастиц. Эта задача является актуальной, так как наножидкости предлагается использовать, в частности, в устройствах охлаждения. Кроме того, перенос вещества обычно сопровождается появлением градиента температуры. Нередко путают явления термодиффузии и термофореза в отношении к наночастицам. Термофорез связан с различием температуры на противоположных сторонах взвешенной частицы. В случае малых наночастиц это явление невозможно, так как такие наночастицы имеют размер, меньший гидродинамического бесконечно малого.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-01-00052).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Я. Рудяк, Г.В. Харламов, А.А. Белкин. *ТВТ*. **2** (2001) 283.
2. F. Ould-Kaddour, D. Levesque. *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 154514-1.
3. V.Ya. Rudyak, S.L. Krasnolutskiy. *Rarefied Gas Dynamics XXI*. Proc. 21st Int. Symp. on RGD. Toulouse, Gepadué-Éditions, **1** (1999) 263.
4. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий. *Доклады Академии Наук*. **5** (2001) 623.
5. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий. *Доклады Академии Наук*. **4** (2003) 624.
6. В.Я. Рудяк. *Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория*. Новосибирск: НГАСУ, 2004.
7. I.M. Mahbulbul, R. Saidur, M.A. Amalina. *International J. Heat and Mass Transfer*. **55** (2012) 874.
8. S. Sh. Hosseini, A. Shahrjerdi, Y. Vazifeshenas. *Australian J. Basic and Applied Sciences*. **10** (2011) 417.
9. V.Ya. Rudyak. *Advances in Nanoparticles*. **2** (2013) 266.

10. V.Ya.Rudyak, A.A. Belkin, E.A. Tomilina, V.V. Egorov. *Defect and Diffusion Forum.* **273–276** (2008) 566.
11. В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, В.В. Егоров. *Журнал технической физики.* **8** (2009) 18.
12. В.Я. Рудяк, С.В. Димов, В.В. Кузнецов, С.П. Бардаханов. *Доклады Академии Наук.* **1** (2013) 1.
13. В.Я. Рудяк, С.В. Димов, В.В. Кузнецов. *Письма в ЖТФ.* **17** (2013) 53.
14. Timofeeva E.V., Smith D.S., W. Yu et al. *Nanotechnology.* **21** (2010) 215703.
15. V. Rudyak, S. Dimov, Krasnolutskii, D. Ivanov. *Technical Proceedings of the 2013 NSTI Nanotechnology Conference and Expo. NSTI-Nanotech* **2** (2013) 370.
16. D.C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation.* Cambridge University Press, 1995.
17. Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов. *Наноструктуры. Математическая физика и моделирование.* **1** (2011) 31.
18. В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий, Д.А. Иванов. *Доклады Академии наук.* **1** (2012) 54.
19. G.K. Batchelor. *J. FluidMech.* **1** (1977) 97.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЧАСТИЦ В СВОБОДНОЙ СТРУЕ В ПРОЦЕССЕ ИСТЕЧЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО РАСТВОРА ИЗ МИКРОННЫХ СОПЛОВЫХ КАНАЛОВ

Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М.,

Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68. E-mail: Irina301086@gmail.com

Одним из методов получения фармацевтических препаратов высокой чистоты является метод быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS процесс). В процессе RESS в области свободной струи происходит три важных механизма образования и роста частиц: образование критических ядер, конденсация и коагуляция, на которые влияют такие параметры, как плотность, давление, температура, скорость и явления в процессе истечения: турбулентность, ударные волны, смешение с фоновым газом. Механизмы образования и роста частиц мало изучены вблизи и при переходе через ударные волны, диск Маха в связи со скачкообразным изменением термодинамических параметров и механическим взаимодействием растущих частиц с ударными волнами. Для экспериментального измерения температурного профиля потока после выхода из соплового устройства расширения используется анализ тепловизором потока с низким коэффициентом теплопроводности и гидродинамического сопротивления [1]. Проведена серия экспериментов исследования температурного поля в свободной струе при параметрах процесса: $P = 10\text{--}35$ МПа, $T_{\text{нас}} = 323$ К, $T_{\text{ур}} = 343$ К; $P = 25$ МПа, $T_{\text{нас}} = 323$, $T_{\text{ур}} = 313\text{--}353$ К;

I. Экспериментальная часть.

Для проведения опытов в настоящей работе использована модернизированная установка RESS-100-2 Base (рис. 1) фирмы Thar Technologies Inc. Установка RESS-100-2 Base включает в себя: насос высокого давления, теплообменник охлаждения CO₂, электронагреватель, насытитель со смотровым окном и мешалкой, устройство расширения, сборник частиц, систему контроля и защиты. Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление $6 \div 60$ МПа (с мешалкой до 40 МПа); номинальный массовый расход сверхкритического растворителя $8 \cdot 10^{-4}$ кг/с (пиковое значение расхода может достигать $1,6 \cdot 10^{-3}$ кг/с); рабочая температура от комнатной до 393 К.

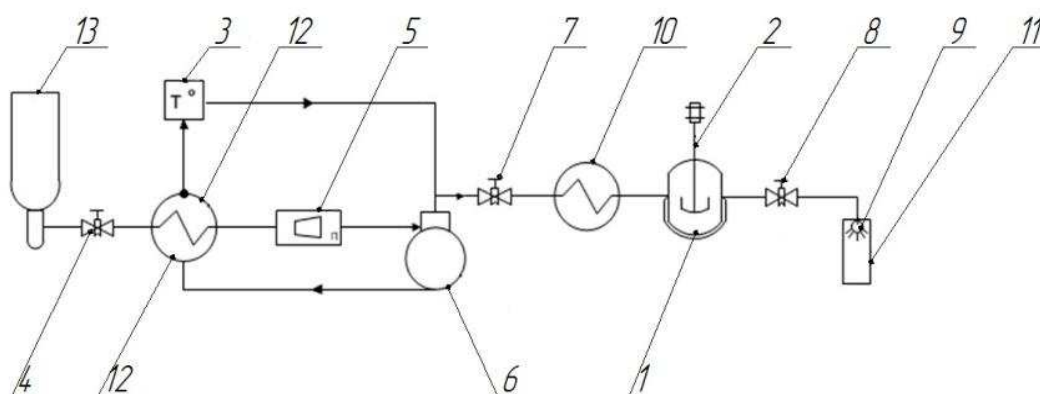


Рис. 1. Экспериментальная установка TharRESS-100-2 Base. 1 - насытитель; 2 - мешалка; 3 - термостат; 4, 7, 8 - вентиль; 5 - расходомер; 6 - насос высокого давления; 9 - устройство расширения; 10 - теплообменник на нагрев (электронагреватель); 11 - камера расширения; 12 - теплообменник - охладитель; 13 – баллон с CO₂

Чтобы определить распределение температуры в струе диоксида углерода при расширении был применен способ термической визуализации. Измерения проводились в нагретой струе чистого диоксида углерода без добавления полимера. Для экспериментов был использован тепловизор инфракрасный FlukeTi-25(свидетельство о поверке № 207/13-2561). Параметры проведения процесса представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения процесса RESS

№	Тем-ра насытителя, К	Тем-ра устройства расширения К	Давление в системе, МПа	L/D мкм
1	2	3	4	5
1	323	343	10	2000/150
2			15	
3			20	
4			25	
5			30	
6			35	
7	323	313	25	2000/150
8		323		
9		333		
10		343		
11		353		

I. Результаты.

В процессе RESS (рис. 1) первоначально твердое вещество растворяется в сверхкритическом флюиде, затем расширяется в атмосферные условия через нагреваемое расширительное устройство. В результате больших пресыщений образуется большое количество стабильных зародышей, способных к дальнейшему росту. При сбросе растворитель переходит в газообразное состояние, а вещество осаждается в виде

мелкодисперсного аэрозоля на пластину[2]. Непосредственно под соплом вертикально была установлена пластиковая пластина толщиной 15мм. На рис.2 показано тепловое изображение, полученное с помощью тепловизора в эксперименте №1.

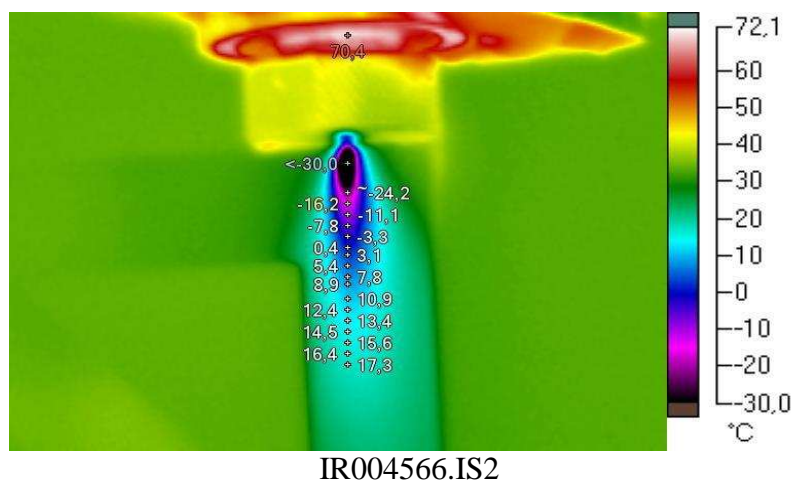


Рис.2. Тепловое изображение, полученное с помощью тепловизора

Данные полученные тепловизоров в серии экспериментов №1-11 при параметрах процесса: $P = 10-35$ МПа, $T_{нас} = 323$ К, $T_{ур} = 343$ К; $P = 25$ МПа, $T_{нас} = 323$ К, $T_{ур} = 313-353$ К позволили получить профили температур вдоль оси x . На рис 3 представлены зависимости изменения температуры по направлению движения потока при изменении давления эксперимента. На рис 4 представлены зависимости изменения температуры по направлению движения потока при различных температурах соплового устройства расширения.

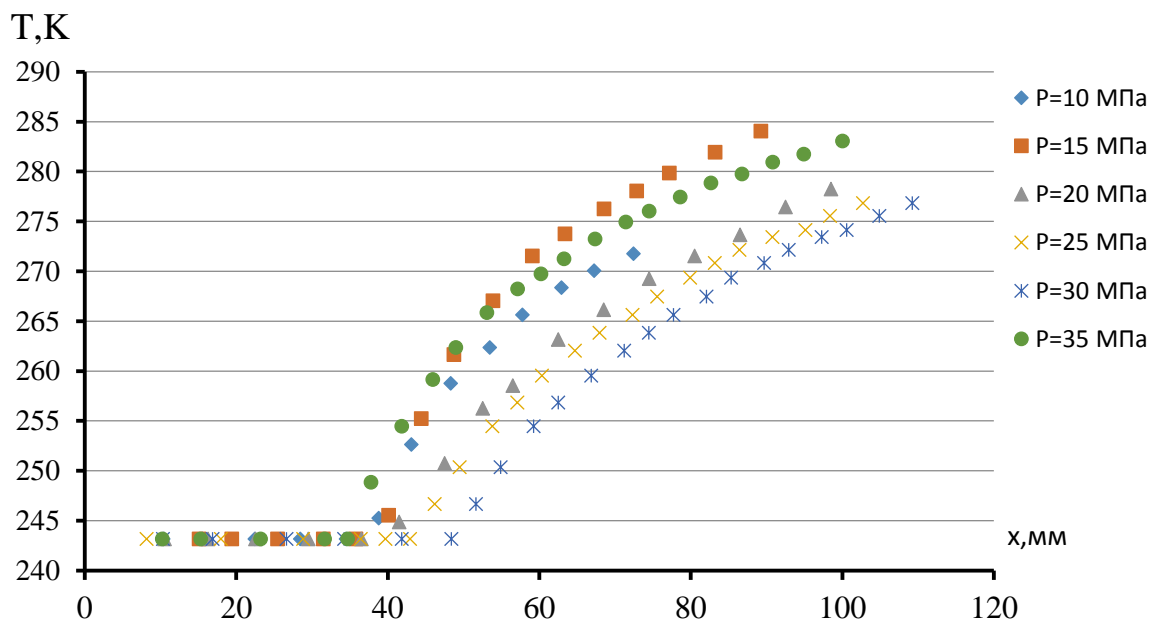


Рис. 3. Зависимость изменения температуры свободной струи при изменении давления процесса

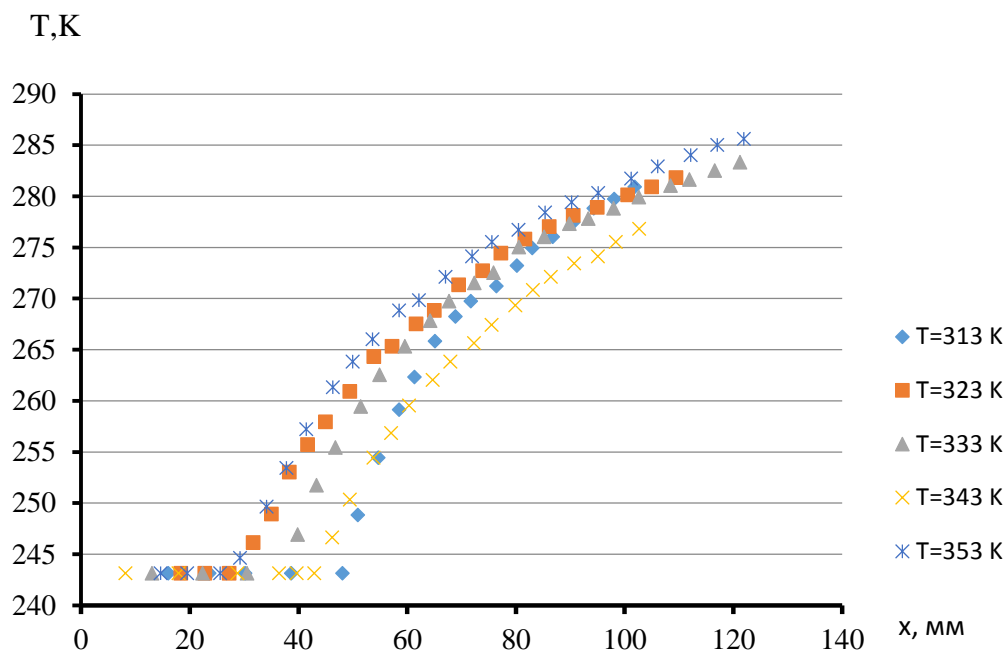


Рис.4. Зависимость изменения температуры свободной струи при изменении температуры устройства расширения

Нижний предел измерений тепловизора 243 К, в центре свободной струи температура ниже указанного предела. Экспериментальный анализ поля температуры в потоке позволят идентифицировать геометрию боковых ударных волн и диска Маха по скачкообразному изменению температуры, а также будет использовано для математического описания процесса истечения сверхкритического диоксида углерода из каналов микронного размера.

Работа выполнена в рамках Соглашения №14-08-31319\14 от 14.02.2014 с федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский фонд фундаментальных исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В. Кузнецова, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, и др. *Вестник Казанского технологического университета*. **1** (2012) 111.
2. И.В. Кузнецова, Р.Р.Илалов, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов. *Вестник Казанского технологического университета*. **3** (2011) 38.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТАХ $Al_{90}Y_{10}$ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ДЕФОРМАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ладыных В.И.¹, Стерхова И.В.¹, Мухалин В.В.¹, Печина Е.А.¹,
Иванов С.М.¹, Носенко В.К.², Назаренко А.А.²

¹Физико-технический институт УрО РАН, Россия, 426000, Ижевск, ул.Кирова, 132.

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
Украина, 03680 ГСП, Киев, бул. Вернадского, 36. E-mail: las@ftiudm.ru

В настоящее время получение аморфно-нанокристаллических композитов на основе Al с добавками переходных и редкоземельных металлов является весьма перспективным [1-3]. Это обусловлено их высокими прочностными характеристиками в сочетании с хорошей

пластичностью и коррозионной стойкостью [2-4]. Формирование подобной структуры возможно в результате частичной кристаллизации аморфных сплавов при различных внешних воздействиях (термическом, деформационном, облучением нейтронами или электронами) [3-5]. При этом представляется важным выяснить при каких условиях образуется аморфно-нанокристаллическая структура в сплавах и как она меняется в процессе дальнейшей обработки. Кроме того, отмечается, что химический состав и структура нанокристаллов, в результате различных способов их синтеза из аморфных сплавов могут отличаться [5].

В связи с этим в работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа проведены сравнительные исследования процессов кристаллизации быстрозакаленных лент $Al_{90}Y_{10}$ при термическом и деформационном воздействиях.

Быстрозакаленные ленты $Al_{90}Y_{10}$ получали методом спиннингования ограниченной струи расплава на быстровращающийся медный диск в защитной атмосфере гелия. Температура расплава перед закалкой составляла $1050^{\circ}C$. Толщина быстрозакаленных лент длиной несколько метров составляла 35-55 мкм, ширина ~ 11 мм. Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) проводили в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре и давлении 3 ГПа с вращением от 0 до 12 оборотов. Скорость вращения нижней наковальни Бриджмена составляла 1 об/мин.

Рентгеновский дифракционный анализ структуры проведен на θ - θ дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) в геометрии параллельного пучка с $CuK\alpha$ излучением, параболическим зеркалом Гёбеля (60 мм) на первичном пучке и полупроводниковым Si(Li) детектором Sol-XE. Уточнение структуры на основе дифракционных данных выполнено с использованием TOPAS 4.2.

Исследование термической стабильности и процессов кристаллизации быстрозакаленных лент до и после ИПДК изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer Diamond DSC. Измерения проводили в интервале температур от 50 до $600^{\circ}C$ со скоростью нагрева $10^{\circ}C/мин$. Для обработки термограмм использовали пакет программ, входящий в комплект калориметра.

По данным рентгеноструктурного анализа как контактная, так и свободная стороны быстрозакаленной ленты $Al_{90}Y_{10}$ характеризуются аморфно кристаллической структурой. На рентгенограммах на фоне аморфного гало присутствуют пики кристаллических фаз, твердого раствора на основе $\alpha-Al(Y)$ и Al_4Y .

Согласно результатам дифференциальной сканирующей калориметрии кристаллизация быстрозакаленной ленты $Al_{90}Y_{10}$ при непрерывном нагреве носит многостадийный характер и сопровождается 4 экзотермическими эффектами. Рентгеноструктурное исследование лент, оттоженных в течение 2 минут при температурах $240^{\circ}C$, 280 , 350 и $600^{\circ}C$, соответствующих завершению каждой стадии кристаллизации, показали, что на первом этапе происходит выделение в аморфной матрице кристаллов пересыщенного твердого раствора на основе $\alpha-Al_{пер}$ с параметром решетки $4,0650 \text{ \AA}$. При этом средний размер кристаллитов, рассчитанный из дифракционных данных, составляет 16 нм. Следующая стадия кристаллизации соответствует выделению метастабильной фазы Al_4Y с параметрами решетки $a = 4,2064 \text{ \AA}$ и $c = 9,6960 \text{ \AA}$. На рентгенограмме ленты после отжига при $280^{\circ}C$ присутствуют пики от кристаллов Al и Al_4Y , аморфная фаза отсутствует. Параметр решетки твердого раствора $\alpha-Al(Y)_{пер}$ значительно снижается до $4,0572 \text{ \AA}$. После завершения третьей стадии кристаллизации вид рентгенограмм не изменяется. При этом наблюдается уменьшение параметра решетки твердого раствора на основе Al до $4,0502 \text{ \AA}$. Полученное значение параметра решетки $\alpha-Al(Y)$ становится близким к значениям параметра решетки равновесного Al. Таким образом, на третьей стадии кристаллизации происходит распад пересыщенного твердого раствора $\alpha-Al(Y)_{пер}$ с выделением Al_4Y . При последующем нагреве выше 375° , температуры начала последней стадии кристаллизации, наблюдается распад метастабильной фазы Al_4Y с

образованием равновесного интерметаллида Al_3Y . Таким образом, при непрерывном нагреве кристаллизация быстрозакаленной ленты $Al_{90}Y_{10}$ протекает по следующему механизму $Am \rightarrow Am' + \alpha-Al(Y)_{пер} \rightarrow \alpha-Al(Y)_{пер} + Al_4Y \rightarrow \alpha-Al(Y) + Al_4Y \rightarrow \alpha-Al(Y) + Al_3Y$.

При интенсивной пластической деформации кручением быстрозакаленных лент $Al_{90}Y_{10}$ в условиях небольших деформаций кручением до $\epsilon = 3,3$ (до 1/4 оборота) наблюдается измельчение присутствующих в аморфно-кристаллической ленте фаз (твердого раствора на основе $\alpha-Al$ и Al_4Y). На рентгенограммах деформированных образцов наблюдается значительное уширение пиков кристаллических фаз. При $\epsilon = 4$, соответствующему 1/2 оборота, Al_4Y полностью переходит в аморфную матрицу, на рентгенограмме отсутствуют пики соответствующие этой фазе. Дальнейшее увеличение степени деформации сопровождается зарождением кристаллов Al_4Y при $\epsilon = 4,7$ (после 1 оборота) и Al_2Y при $\epsilon = 6$ (после 4 оборотов). При этом в деформированных образцах сохраняется определенная доля аморфной фазы.

При последующем нагреве деформированных образцов степень деформации которых не превышает $\epsilon = 4,7$ (1 оборота) наблюдается незначительное повышение термической стабильности аморфной матрицы (от 190 до 220°C), а характер ее кристаллизации совпадает с кристаллизацией исходной ленты. Кристаллизация деформированных образцов с $\epsilon > 4,7$ (1 оборота) характеризуется двумя экзотермическими эффектами. При этом первая стадия сопровождается ростом сформированных под действием ИПДК кристаллических фаз $\alpha-Al$, Al_4Y и распадом Al_2Y при 250°C. На второй стадии наблюдается распад метастабильной фазы Al_4Y с образованием равновесного интерметаллида Al_3Y .

Таким образом, проведенные исследования показали, что кристаллизация быстрозакаленной ленты $Al_{90}Y_{10}$, инициируемая ИПДК, протекает с образованием при $\epsilon = 6$ (после 4 оборотов) метастабильной фазы Al_2Y , формирования которой не наблюдается в процессе непрерывного нагрева исходной ленты.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект №12-П-2-1044.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Inoue. *Progr. Mater. Sci.* **43** (1998) 365.
2. Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, О.И. Баркалов, М.М. Дементьева. *ФТТ.* **55** (9) (2013) 1665.
3. D.V. Louzguine, A. Inoue. *J. Non-Cryst. Solids.* **311** (2005) 281.
4. A. Inoue, H. Kimura. *J. Light Met.* **1** (2001) 31.
5. Г.Е. Абросимова. *Успехи физических наук.* **181** (12) (2011) 1265.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА

Магомедов М.Н.

*ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Россия,
367003, Махачкала, пр-т Шамиля 39-а. E-mail: mahmag4@mail.ru*

Нанокристаллы изучают уже давно, однако, размерные зависимости модуля упругости: $B_T = -V(\partial P / \partial V)_T$, и коэффициента теплового расширения: $\alpha_p = [\partial \ln(V) / \partial T]_p$, не ясны до сих пор. Здесь T – температура, V – объем системы, P – давление. Поэтому нами была изучена зависимость модуля упругости (B_T), коэффициента Пуассона (μ), модуля Юнга (Y), модуля сдвига (G), коэффициента теплового расширения (α_p) и теплоемкости (c_v и c_p) от размера и формы нанокристалла простого вещества со свободной поверхностью. Для изучения мы

использовали модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель) [1 – 4].

Если число атомов (N) в нанокристалле не изменяется, то для произведения коэффициента теплового расширения на модуль упругости можно получить [3]:

$$\alpha_p B_T = (\alpha_p B_T)_{in} - \left\{ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} \right\}, \quad (1)$$

где $v=V/N$ – удельный объем, Σ – площадь поверхности, σ – удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия, $(\alpha_p B_T)_{in}$ – произведение $\alpha_p B_T$ для макрокристалла, т.е. без учета поверхности системы.

Давление для ограниченной поверхностью Σ системы равно: $P = P_{in} - P_{sf}$, где P_{in} – объемное, а P_{sf} – поверхностное давление, которое равно [2, 3]:

$$P_{sf} = \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{ls} (1 - \Delta_p). \quad (2)$$

Здесь P_{ls} – это давление Лапласа, а функция Δ_p из формулы (2) имеет вид:

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma / N)} \right]_{T,N}. \quad (3)$$

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial \sigma / \partial \Sigma)_{T,N} = 0$. Но для твердой фазы $\Delta_p \neq 0$, и наличие функции Δ_p в (2) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы [2 – 4]: 1) всегда выполняется: $P_{sf} < P_{ls}$; 2) при определенных условиях поверхностное давление становится растягивающим: $P_{sf} < 0 < P_{ls}$.

Как и в [1 – 4] положим, что нанокристалл имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} .

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от N , так и от формы наносистемы [1 – 4]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где $k_n(\infty)$ – координационное число для макрокристалла, $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$ – функция формы, $\alpha = \pi / (6 k_p)$, где k_p – коэффициент упаковки структуры.

При этом структуру системы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , назовем RP-моделью.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса [2, гл. 3]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (5)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры.

Для расчетов возьмем кремний ($m = 28.09$ а.м.у.) со структурой алмаза: $k_n(\infty) = 4$, $k_p =$

0.3401, $\xi = 2.25$, $\alpha = 1.5396$, который изучался в рамках RP-модели в [4]. Параметры межатомного потенциала (5) для Si были определены в [2]: $r_0 = 2.351 \cdot 10^{-10}$ м, $D/k_B = 26921.28$ К, $a = 2.48$, $b = 4$, где k_B – постоянная Больцмана.

Тогда рассчитанные методом из [2, 5] значения температуры Дебая (Θ), первого (γ), второго (q) и третьего (z) параметров Грюнайзена при $N = \infty$ и при $R = 1$ будут равны: $\Theta(1) = 549.1$ К, $\gamma(1) = 0.994$, $q(1) = 5.8 \cdot 10^{-3}$, $z(1) = 1.01$.

Для макро-Si экспериментальные оценки для $\Theta(1)$ и $\gamma(1)$ равны: $\Theta = 638 \div 648.8$ К и $\gamma = 1.0$ [2]. Здесь $R(T) = r_0 / c(T)$ – относительная линейная плотность, c – расстояние между центрами ближайших атомов.

Расчет $\sigma(100)$ – удельной поверхностной энергии грани (100) был проведен по методу из [1 – 4], а расчет коэффициента Пуассона – по методу из [6]:

$$\mu(N, T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{48 \cdot X_s(N, T) \cdot R \cdot [\gamma(N)]^2},$$

Где $X_s(N, T) = \sigma(N, T) / [r_0 \cdot B(N, T)]$.

Расчет зависимости $B_T(N, T)$ был проведен по методу, разработанному в [9], исходя из формул (1)-(5). Для нормированного модуля упругости получим:

$$B^* = \frac{B_T(N, T)}{B(0)_{in}} = 1 - \Delta B_{sf} \frac{P_{ls}}{B(0)_{in}} = 1 - \frac{4(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3} B(0)_{in} \cdot r_0} \Delta B_{sf} \cdot R \cdot \sigma. \quad (6)$$

Здесь введена безразмерная функция следующего вида [9]:

$$\Delta B_{sf} = -B'(P)_{in} (1 - \Delta_p) + \left\{ \frac{1}{3} (1 - \Delta_p) (1 + 2\Delta_p) + \left[\frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)} \right]_{T, N, k_p, f} \right\}, \quad (7)$$

где величину $B'(P)_{in} = (\partial B / \partial P)_{in}$ для Si брали равной [2]: $B'(P)_{in} = 4.16$.

В таблице представлены использованные для расчетов значения: R и $\alpha_p(T)_{in}$ из [7], $B(0)_{in}$ из [2], и рассчитанные для макро-Si при указанных T и R : $\sigma(100)$, $\sigma'(T) = (\partial \sigma / \partial T)_{v, N}$, функции Δ_p из (3), и μ – коэффициент Пуассона.

T К	$R(T)$ [7]	$\alpha_p(T)_{in}$ [7] 10^{-6}K^{-1}	$B(0)_{in}$ [2] kbar	$\sigma(100)_{in}$ 10^{-3}J/m^2	$-\sigma'(T)_{in}$ $10^{-6} \text{J}/(\text{m}^2 \text{K})$	$\Delta_p(\infty, T)$	$\mu(\infty, T)$
100	1	-1.02	980.23	1671.4	13.3	0.992	0.209
300	0.9998	7.91	977.00	1664.5	39.9	0.997	0.209
1000	0.9971	12.84	963.46	1624.5	45.7	1.014	0.205
1685	0.9940	14.62	948.43	1583.0	45.8	1.030	0.201

Экспериментальные значения удельной поверхностной энергии грани (100) и коэффициента Пуассона для макро-кремния лежат в интервале: $\sigma(100)_{in} = (1060 \div 2350) \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ [2], $\mu = 0.213 \div 0.223$ [8].

Из (3) и (10) для коэффициента теплового расширения получим:

$$\alpha_p(T, N) = \frac{\alpha_p(T)_{in}}{B^*} + \frac{3k_B \cdot \gamma(N, T)}{2\alpha \cdot c^3 \cdot B_T(N, T)} \left(\frac{1 - k_n^*}{k_n^*} \right) G_E(y), \quad (8)$$

где $\alpha_p(T)_{in}$ – коэффициент теплового расширения макрокристалла из таблицы,

$$G_E(y) = y^2 e^y \left\{ \frac{y[e^y + 1] - 2[e^y - 1]}{[e^y - 1]^3} \right\} > 0, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (9)$$

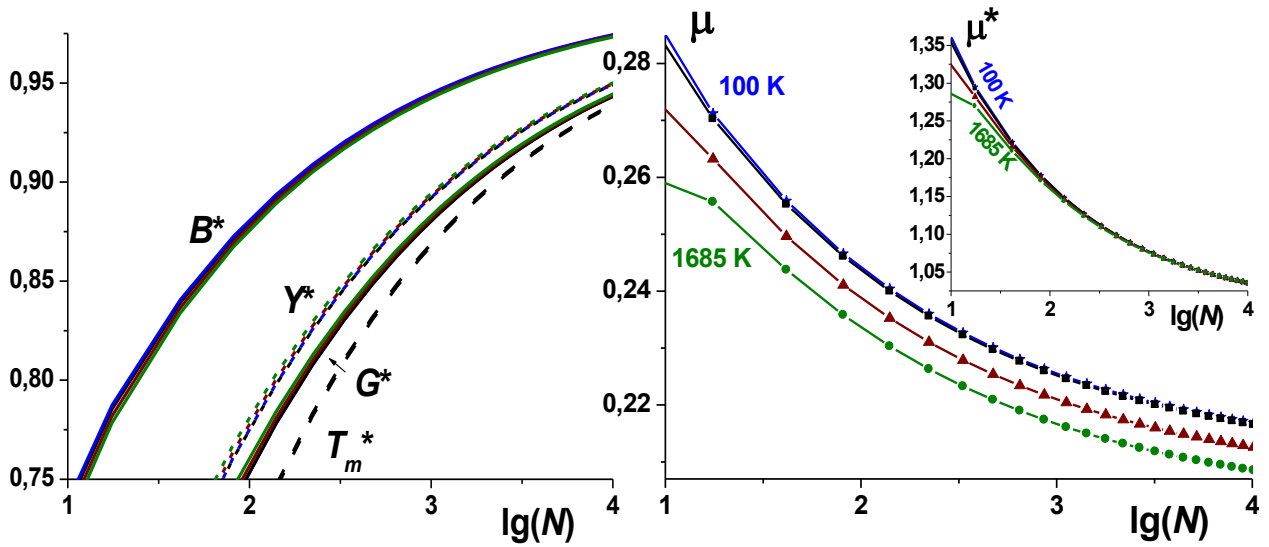


Рис. 1

На рис. 1 слева показаны изотермо-изоморфные (при $f = 1$, т.е. для куба) зависимости от N следующих нормированных (на значение для макро-Si) функций: модуля упругости B каждой четверке изотерм верхняя рассчитана при 100 К, а нижняя – при температуре плавления макро-Si [7]: $T_m(\text{Si}) = 1685$ К. Символы на изоморфах $\mu^*(N)$ указывают положение разрешенных для куба ($f = 1$) значений N в nano-Si.

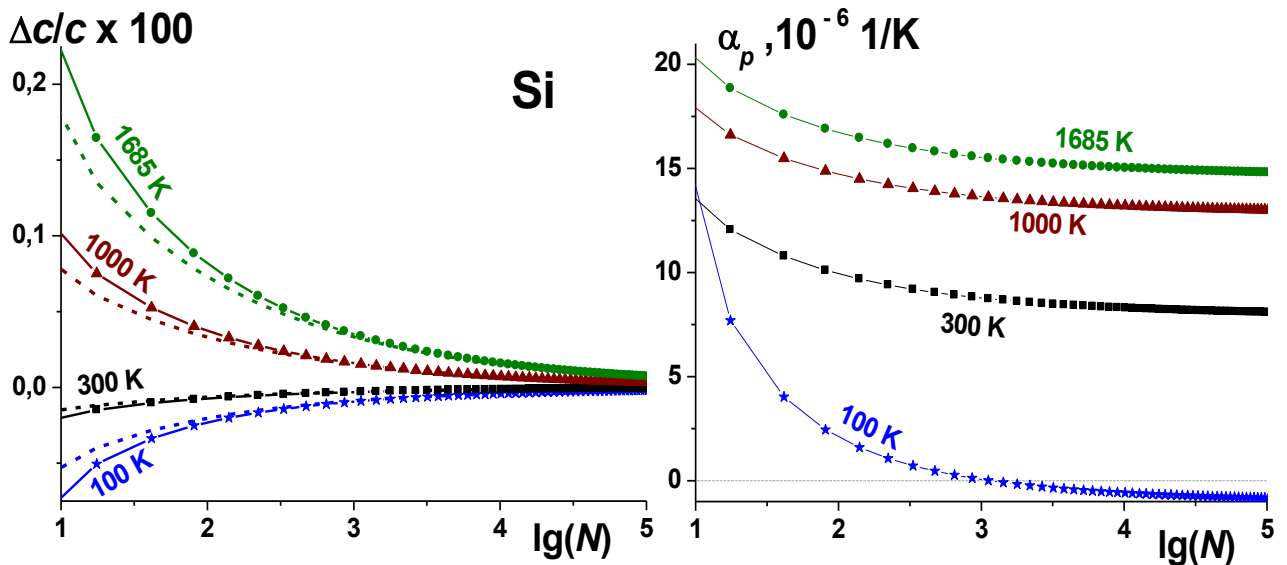


Рис. 2

На рис. 2 слева показана зависимость от N (при $f = 1$) относительного изменения параметра решетки $\Delta c/c$ (в %). В каждой паре изотерм сплошная кривая рассчитана при использовании $X_s(N, T)$, а пунктирная кривая – при $X_s(N = \infty, T)$. Учет зависимости $X_s(N)$ усиливает как размерное сжатие при $T < \Theta(1)$, так и размерное растяжение при $T > \Theta(1)$. Справа показана зависимость $\alpha_p(N)$. Видно, что изотерма $T = 100$ К при $N_0(f=1) \cong 1125$ переходит через ноль.

Расчет удельных (на атом) изохорной c_v и изобарной c_p теплоемкостей нанокристалла в рамках RP-модели был проведен по методу из [4].

Выводы: при изоморфном уменьшении размера nano-Si значения σ , B , Y и G уменьшаются,

а функции μ , α_p , c_v , c_p и $c_p - c_v$ увеличиваются вдоль изотермы. Изменение данных функций тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее устойчивой формы (для RP-модели это куб).

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 10-02-00085-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Н. Магомедов. *Физика твердого тела*. **5** (2004) 924.
2. М.Н. Магомедов. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*. М.: Физматлит, 2010.
3. М.Н. Магомедов. *Поверхность*. **7** (2011) 104.
4. М.Н. Магомедов. *Поверхность*. **1**(2012) 99.
5. М.Н. Магомедов. *Физика твердого тела*. **1** (2003) 33.
6. Е.Ф. Пичугин. *Известия Вузов. Физика*. **6** (1962) 77.
7. С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.В. Тягельский. *Теплофизика высоких температур*. **4** (1999) 559.
8. И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*. Киев: Наукова думка, 1982.
9. М.Н. Магомедов. *Письма в Журнал технической физики*. **9** (2013) 9.
10. М.Н. Магомедов. *Журнал технической физики*. **9** (2010) 141.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБЛИМАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Гуренцов Е.В.¹, Еремин А.В.¹, Михеева Е.Ю.^{1,2}

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

²Московский государственный технический университет им Н.Э. Баумана, Россия,
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр.1. E-mail: mikheeva@ihed.ras.ru

Термодинамические свойства наночастиц могут существенно отличаться от свойств твердого материала. Изменение фазовой диаграммы для наноуглерода и снижение температуры плавления для ультрадисперсных алмазов было отмечено в работе [1]. Однако зависимость термодинамических свойств частиц сажи (аморфного наногрифта) от размера до настоящего времени не была исследована. Исследование фазовых переходов в наноструктурах представляет интерес, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В данной работе рассматривается процесс сублимации углеродных наночастиц под действием лазерного излучения, который важен для развития методов бесконтактной диагностики, например, метода лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ).

Для исследования процесса сублимации углеродных наночастиц в данной работе впервые была использована комбинация методов лазерно-индуцированной инкаандесценции [2] и лазерной экстинкции [3]. Схема измерений представлена на рисунке 1. Углеродные наночастицы формировались при пиролизе смеси 1% $C_6H_6 + Ar$ в ударной трубе. Начальная температура газовой среды определялась условиями за отраженной ударной волной и варьировалась в диапазоне температур $T_5=1700-2380$ К. Изменение температуры газовой среды, содержащей конденсированную фазу, связанное с тепловыми эффектами в ходе протекания химических реакций, контролировалось посредством измерений равновесной

температуры методом эмиссионно-абсорбционной спектроскопии [3]. Нагрев углеродных частиц до температуры сублимации производился наносекундным импульсом Nd:YAG лазера на длине волны 1064 нм с плотностью энергии 0,1-0,5 Дж/см². Одновременно в этом же исследуемом объеме проводились наблюдение за изменением объемной доли конденсированной фазы методом лазерной экстинкции. Резкое падение сигнала экстинкции было обнаружено в момент импульса Nd:YAG лазера, что свидетельствовало о сублимации углеродных наночастиц.

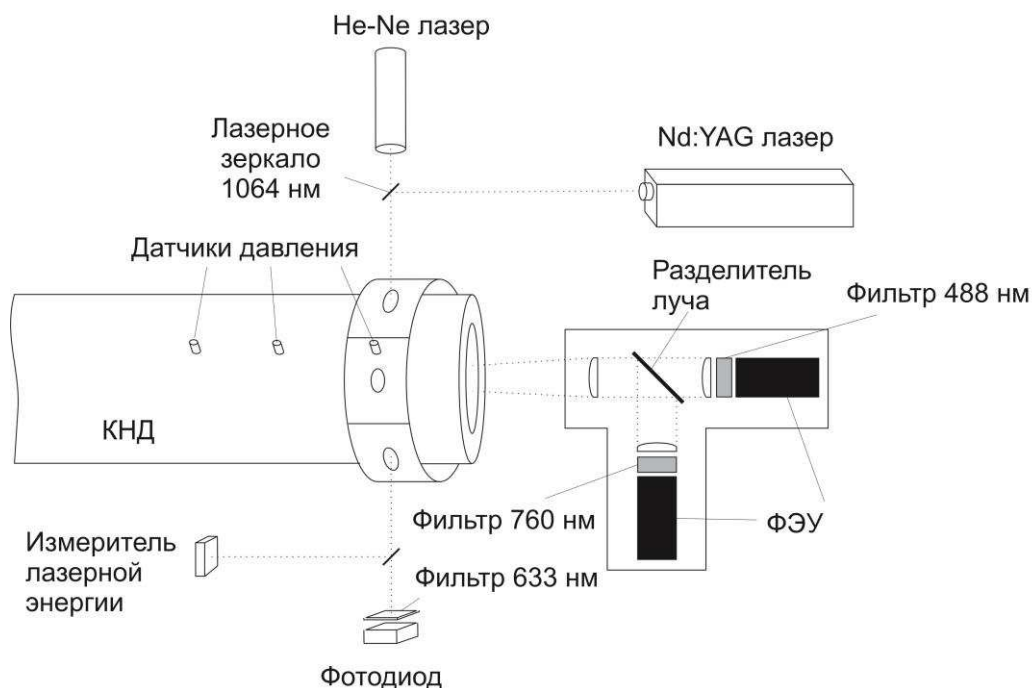


Рис. 1. Схема экспериментальной установки и диагностики для исследования процесса сублимации углеродных наночастиц, формирующихся за ударными волнами

Метод двухлучевой пирометрии применялся для измерения максимальной температуры, до которой нагревались частицы в процессе лазерного нагрева. Расчет температуры производился по следующему соотношению:

$$T = \frac{hc}{k_B} \frac{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left[\frac{I_{S_1} I_{L_2} \varepsilon_{\lambda_2} \varepsilon_{L_1}}{I_{S_2} I_{L_1} \varepsilon_{\lambda_1} \varepsilon_{L_2}} \right] + \frac{hc}{k_B T_L} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}, \quad (1)$$

где I_{S_1}/I_{S_2} – отношение максимумов измеренных сигналов ЛИИ; I_{L_2}/I_{L_1} – отношение сигналов излучения на длинах волн λ_2 и λ_1 ленточной вольфрамовой лампы, используемой для калибровки температурных измерений; $\varepsilon_{\lambda_2}/\varepsilon_{\lambda_1}$ – отношение спектральных коэффициентов излучения углеродных наночастиц на длинах волн λ_2 и λ_1 ; $\varepsilon_{\lambda_1}/\varepsilon_{\lambda_2}$ – отношение спектральных коэффициентов излучения вольфрама на длинах волн λ_2 и λ_1 ; T_L – температура ленточной вольфрамовой лампы, при которой производилась калибровка. Спектральный коэффициент излучения наночастиц в пределе Релея:

$$\varepsilon_{\lambda_i} = \frac{4\pi \cdot d_p \cdot E(m)}{\lambda_i}, \quad (2)$$

где dp – размер наночастиц, $E(m)$ – функция коэффициента рефракции углеродных наночастиц. Отношение $\varepsilon_{\lambda 2}/\varepsilon_{\lambda 1}$ с учетом (2) равно отношению $E(m)_{\lambda 2}/E(m)_{\lambda 1}$, которое в настоящее время однозначно не определено [2,4]. Длины волн, на которых производились измерения (488 и 760 нм), находятся достаточно близко друг к другу, поэтому зависимость оптических свойств углеродных частиц от длины волны решено было не учитывать.

На рисунке 2 приведены экспериментально измеренные с помощью метода двухлучевой пирометрии значения максимальной температуры, которой достигают углеродные наночастицы в течение импульсного лазерного нагрева, в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. До плотности энергии $R_0=0.1$ Дж/см² сигналы инканDESCенции слишком малы для надежной регистрации излучения и расчета максимальной температуры T_{max} . При $R_0=0.1-0.12$ Дж/см² не обнаружено падения сигнала экстинкции в момент импульса Nd:YAG лазера, что свидетельствует об отсутствии процесса уноса массы в данных условиях. В исследуемом диапазоне плотностей энергии величина максимальной температуры растет от значения 3100 до 3500 К. При повышении плотности энергии лазерного излучения $R_0 > 0.12$ Дж/см² наблюдается процесс сублимации углеродных наночастиц, на что указывает падение сигнала экстинкции в момент импульса Nd:YAG лазера. Величина измеренной максимальной температуры T_{max} составляет 3500 ± 100 К и уже не зависит от величины энергии в импульсе (плато на рис. 2 слева). Таким образом, это значение максимальной температуры T_{max} , достигаемой частицами в течение лазерного нагрева, можно интерпретировать как температуру сублимации T_{sub} углеродных наночастиц.

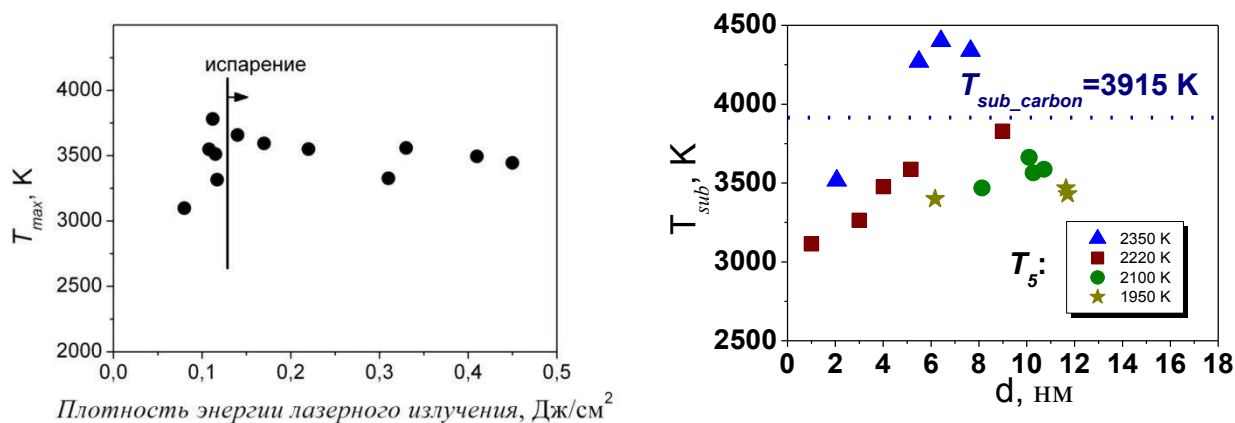


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры частиц при импульсном лазерном нагреве от плотности энергии лазерного излучения $T_5=2040-2180$ К, задержка относительно прихода ОУВ 620 мкс (слева) и температуры сублимации в зависимости от среднего размера частиц и условий их формирования при $T_5=1700-2380$ К. Задержка относительно прихода ОУВ 100-700 мкс, плотность энергии лазерного импульса 0,43-0,48 Дж/см² (справа)

Серия экспериментов для исследования влияния размера частиц и условий их формирования на процесс сублимации была проведена при примерно постоянной плотности энергии в лазерном импульсе равной $R_0=0,43-0,48$ Дж/см². В условиях проведенных экспериментов температура сублимации составляет 3100-4400 К в зависимости от размеров частиц и условий их формирования (см. рис. 2 справа). Самые большие T_{sub} достигаются частицами, сформированными при более высоких температурах окружающей среды $T_5=2337-2386$ К. Значение температуры сублимации в течение лазерного нагрева для этих частиц составляет 4400 К. Для частиц, формирующихся при более низких температурах $T_5 < 2200$ К, температура сублимации не превышает значение 3800 К.

Кроме неоднозначностей, приводящих к неточности измерения максимальной температуры, неясной остается причина различия между значениями максимальной температуры, полученными при лазерном нагреве углеродных частиц, сформировавшихся в ударной трубе и температурой сублимации графита 3900 К [5], а так же с данными, полученными в пламенах - 4000 К [4]. Данное различие остается отнести только на счет отличий в структуре и свойствах вследствие разницы условий их синтеза. Во-первых, в условиях ударно-трубного эксперимента формируются частицы меньшего размера – средний диаметр 15 нм в температурной области, соответствующей максимальному «выходу» конденсированной фазы, тогда как в пламенах углеродные частицы стабильно вырастают до размеров 30-40 нм. Во-вторых, высокая температура окружающего газа в процессе роста углеродных частиц может влиять на их структуру. Как известно из работы [3], частицы, синтезированные при более высоких температурах, имеют более плотную упаковку, более графитизированную структуру. Таким образом, углеродные частицы, синтезированные в ударной трубе, по своим свойствам, вероятно, отличаются от частиц сажи, формирующейся в пламенах.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.V. Danilenko. *Combustion, Explosion and shock waves*. **71** (2005) 460.
2. C. Schulz, B.F. Kock, M. Hofmann et al. *Appl Phys B*. **83** (2006) 333.
3. A. Eremin. *Progress in Energy and Combustion Science*. **38** (2012) 1.
4. S. De Iuliis, F. Migliorini, F. Cignoli, G. Zizak. *Appl Phys B*. **83** (2006) 397.
5. H.R. Leider, O.H. Krikorian, D.A. Young. *Carbon*. **11** (1973) 555.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Мурлиева Ж.Х., Фараджева М.П., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х.,
Садыков С.А., Каллаев С.Н., Хамидов М.М., Эмиров Р.М.
Дагестанский государственный университет, Россия,
367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43 А. E-mail: zhariyat@mail.ru

Феррит висмута наиболее перспективный из мультиферроиков в плане практического применения, поскольку сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения в нем наблюдаются при комнатных температурах [1,2]. Со времени получения этого соединения твердофазным методом, продолжается поиск оптимальных режимов его синтеза [3-9], поскольку в реакционной смеси при этом возникают другие фазы, такие как силленит $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и муллит $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Причем эту проблему невозможно решить путем изменения времени и температуры отжига [10]. Кроме того, для проявления магнитных свойств BiFeO_3 необходимо «разбить» пространственно-модулированную антиферромагнитную спиновую циклоиду с периодом 62 нм. Этот результат достигается, в частности, при получении BiFeO_3 в наноразмерном виде [1, 2, 11-13].

Нами синтезирован нанокристаллический порошок феррита висмута методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [14], позволяющим уже в один этап получить почти монофазный состав. Дифракционный анализ и оценка дисперсности порошка проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2. Полученный порошок представляет собой агломераты частиц размером от 10 нм до 35 нм, вкрапленных в аморфную фазу, что показали исследования морфологии, проведенные на сканирующем зондовом микроскопе LEO-1450 с

EDX-анализатором INCA Energy. Исходный порошок обнаруживает явные магнитные свойства.

На рисунке 1 приведена дифрактограмма полученного порошка феррита висмута, из которой видно хорошее совпадение экспериментальных пиков со значениями из базы данных PAN – ICSD, кроме небольших пиков при углах $\sim 2\theta \approx 28$ и $35,5$, которые этой базой не идентифицируются. После прокаливания нанопорошка при температурах $700-900^\circ\text{C}$ при этих углах появляются пики муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [15]. С повышением температуры прокаливания интенсивность этих пиков возрастает. Возможно, это связано с возрастанием ее содержания до $\sim 10\%$ в результате рекристаллизации частиц за счет аморфной фазы, обогащенной висмутом.

Отсутствие других фаз в исходном нанопорошке, вплоть до температуры (826°C) перехода нанокристаллического феррита висмута из α - в β - фазу, показали так же результаты дифференциального термического анализа, проведенного на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. На температурной зависимости теплоемкости этого порошка, обнаруживаются два максимума при температурах $\sim 365^\circ\text{C}$ и $\sim 480^\circ\text{C}$, которые близки к температурам Нееля [2] и Кюри (ферромагнитного перехода) [16] соответственно.

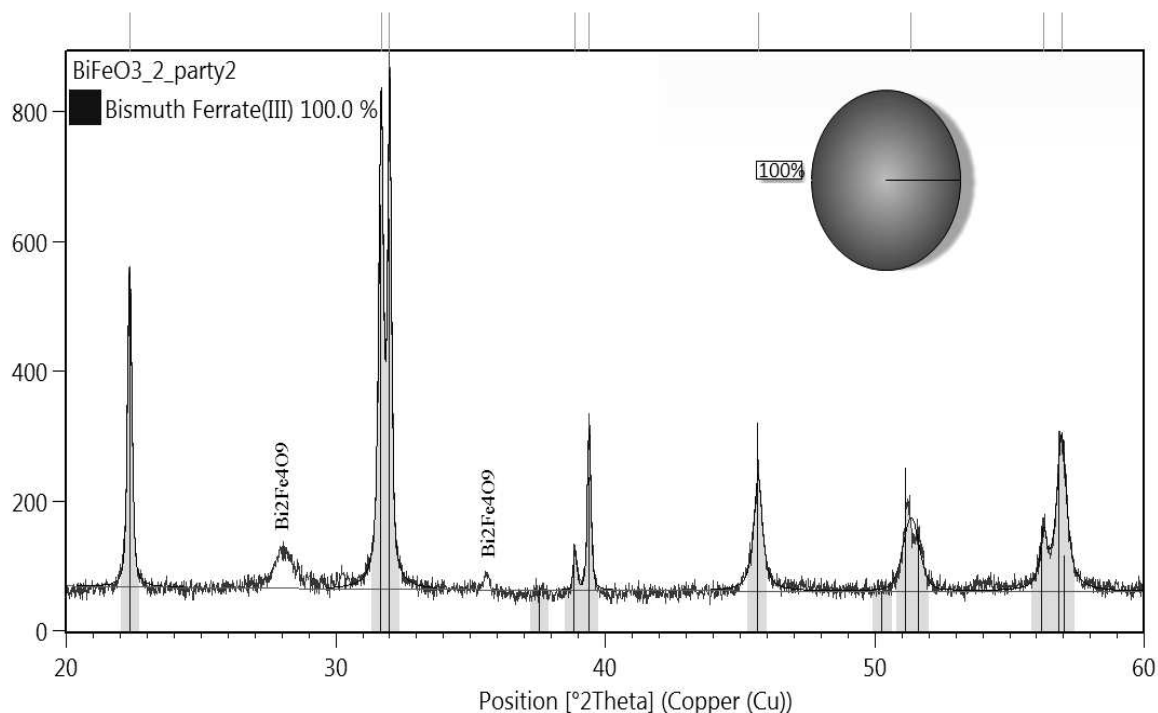


Рис. 1. Дифрактограмма нанопорошка BiFe_3O и фазовая диаграмма с содержанием фаз PhaseBismuthFerrate(III): Weightfraction/ %:100.0

Исследованы температурная и частотная зависимости электроемкости и диэлектрических потерь образцов при нагревании и охлаждении (от комнатных температур до 650°C) [15]. Образцы представляли плоские конденсаторы диаметром 4 мм и толщиной 0,6 мм, полученные путем холодного прессования нашего нанокристаллического порошка под давлением $\sim 1\text{ГПа}$ и микроструктурного образца, изготовленного по обычной керамической технологии [17]. Контакты наносились серебряной пастой марки SP-40+ Water Based Silver Ink.

На рисунке 2 приведены результаты зависимостей относительной электроемкости нанокристаллического образца (отнесенной к электроемкости при 200°C , где значение электроемкости на любой частоте еще оставалось постоянным) и потерь, полученные при

нагревании. В отличие от микрокристаллического образца здесь наблюдается явная частотная дисперсия электроемкости с возрастанием и уходом ее максимума в область высоких значений частоты и температуры соответственно [15]. Для микрокристаллического образца вплоть до 330°C потери на всех частотах не наблюдаются. Они возникают, начиная с 347°C, при возникновении сегнетоэластического эффекта и существенно возрастают выше 357°C. Обнаруженное существенное расхождение наблюдаемых свойств этих образцов, может быть связано как с различием дисперсности частиц, так и с состоянием границ между этими частицами. Как показали наши исследования, на особенности диэлектрических свойств феррита висмута оказывают влияние, как размеры частиц, так и степень их спекания.

Проведены исследования температурной зависимости электропроводности при одном и том же значении постоянного напряжения керамики из микрокристаллического порошка, образца из нанопорошка, подвергнутого кратковременной термической обработке (в течение 1 часа при 500°C) (слабомагнитного) и образца из исходного холоднопрессованного нанопорошка (магнитного).

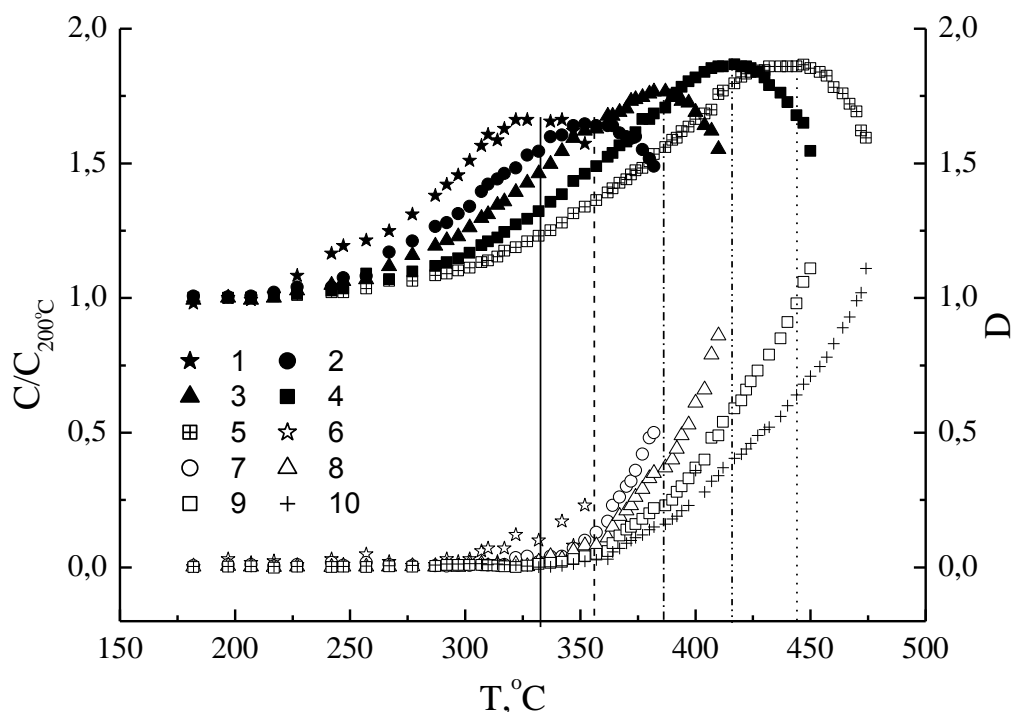


Рис. 2. Температурная зависимость относительной электроемкости (1- 500Гц, 2-1кГц, 3- 2кГц, 4- 5 кГц, 5- 10кГц) и потерь (6- 500Гц, 7-1кГц, 8- 2кГц, 9- 5 кГц, 10- 10кГц) для нанокристаллического образца

Образцы имели примерно одинаковую геометрию, измерения проводились как в вакууме (от 80К до 416К), так и на воздухе. Керамика, полученная из микронного порошка, не проявила фоточувствительность к интегральному свету.

Предварительно отожженный образец обнаруживает слабую фоточувствительность. На температурной зависимости проводимости этого образца проявляются два наклона с перегибом, приходящимся на область ~ 355К. У неотожженного образца ход температурных зависимостей проводимости на свету и в темноте практически совпадает вплоть до ~ 350К (623°C), а выше этой температуры заметно проявляется фоточувствительность. Причем, различие значений тока, измеренных в темноте и на свету (фототок), возрастает на два порядка при изменении температуры от 350К до 415К.

Для выявления причин и природы термоактивационного характера фотопроводимости этого образца необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части ГЗ № 2560, проектной части ГЗ № 16.1103.2014/К, Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет».

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб и др. *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. **5** (2012) 146.
2. А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН*. **6** (2012) 593.
3. A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. **1** (2004) 59.
4. R. Palai, R.S. Katijar, Schmid H. et al. *J. Phys. Rev. B*. **77** (2008) 014110.
5. J. Lu, L.J. Qiao, P.Z. Fu et al. *J. Cryst. Growth*. **318** (2011) 936.
6. А.Н. Калинин, В.М. Скориков. *ЖНХ*. **11** (2010) 1903.
7. А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН*. **4** (2004) 465.
8. В.С. Филиппев, Н.П. Смолянинов, Е.Г. Фесенко и др. *Кристаллография*. **6** (1990) 958.
9. D. Lebeugle, A. Mougine, M. Viret et al. *J. Phys. Rev. B*. **81** (2010) 134411.
10. А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, А.А. Затюпо и др. *Известия национальной Академии наук Беларуси*. **4** (2012) 5.
11. H. Chang, F. Yuan, C. Shih et al. *J. Nanoscale Research Letters*. **7** (2012) 435.
12. Z. Chen, G. Zhan, H. Xin et al. *J. Cryst. Res. Technol.* **46** (2011) 309.
13. A. Manzoor, S. K. Hasanain, A. Mumtaz et al. *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 1310.
14. М.Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, Ш.В. Ахмедов и др. *Способ получения нанопорошков на основе феррита висмута*. Заявка на получение патента от 30.10.2013г., рег. № 2013148506.
15. Д.К. Палчаев Д.К., Фараджева М. П., С.А. Садыков, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева и др. *Письма в ЖТФ*. **21** (2014) 54.
16. Z.X. Cheng, A.H. Li, X.L. Wang et al. *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07E507.
17. С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров и др. *ЖЭТФ*. **138** (2010) 475.

РАЗРАБОТКА И ТЕСТИРОВАНИЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Минаков А.В., Пряжников М.И., Гузей Д.В.

*Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр-т Свободный, 79.
E-mail: arrivent@yandex.ru*

Несмотря на огромное количество работ, в которых исследуется теплопроводность наножидкостей и их теплообмен, полученные результаты часто противоречивы. Это касается, например, теплообмена в условиях вынужденной конвекции [1]. В большинстве работ отмечается увеличение теплоотдачи при использовании наночастиц [2], в других же, наоборот, - уменьшение теплоотдачи при добавлении наночастиц [3]. Помимо экспериментальных исследований теплопроводности наножидкостей имеется и большое количество теоретических работ. Однако, обзор результатов работ различных исследователей показывает, что в настоящее время невозможно точно предсказать теплопроводность наножидкостей. Общей теории теплопроводности наножидкостей в настоящее время не создано. Поэтому при проведении комплексных исследований теплообмена наножидкостей необходима надежная и достоверная методика измерения коэффициента теплопроводности. Целью настоящей работы являлось разработка, адаптация и тестирование экспериментальной методики определения коэффициента теплопроводности наножидкостей.

Методика измерения коэффициента теплопроводности основана на нестационарном методе нагреваемой проволоки. За основу установки принята мостовая схема Уинстона [4-5], для изменения электрического сопротивления нагретой проволоки. В эксперименте использовалась медная проволока длиной 80 мм и диаметром 75 мкм. Проволока погружалась в стеклянную емкость диаметром 5 см и содержащую 200 мл исследуемой жидкости. Емкость с жидкостью была теплоизолирована при помощи поролон. Проволока является одним из резисторов измерительного моста R_w . Также используются резисторы: $R_1=2$ кОм, $R_3=1$ Ом, и магазин сопротивлений R_2 , который используется для балансировки моста. Первоначально мост сбалансирован, и выходное напряжение на нем не превышает 10 мкВ. Балансировка моста производится подачей малого напряжения 0.1 В от лабораторного источника тока GWInstekGPC-3060D, в течение короткого периода времени, на мостовую схему.

В дальнейшем на схему подается измерительное напряжение и записывается изменение напряжения разбаланса мостовой схемы со временем. Измерения напряжения производились с помощью прецизионного вольтметра GWInstekGDM-78261 с шагом 10 мс. Кроме этого производились измерения температуры исследуемой жидкости при помощи хромель-копелевых термопар, подключенных к измерителю ТРМ-138.

Коэффициент теплопроводности жидкости определяется следующим образом:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi H} = \alpha \cdot R_{w0} \frac{q}{4\pi H},$$

где H – угол наклона прямой $\Delta R \sim \ln(t)$.

Для тестирования экспериментальной методики была проведена серия измерений на чистых эталонных жидкостях (вода и этиленгликоль). Для каждой жидкости измерения коэффициента теплопроводности проводились по 5 раз. Итоговые значения коэффициента теплопроводности получены усреднением по 5 измерениям. Все измерения проведены при комнатной температуре 25 °С.

Получено достаточно хорошее согласие измеренного коэффициента теплопроводности воды и этиленгликоля со справочными значениям [6-7]. Для воды максимальное расхождение составляет 2%, для этиленгликоля 3%.

При помощи данной методики были проведены измерения коэффициента теплопроводности наножидкости на основе наночастиц оксида алюминия. Несущей жидкостью был этиленгликоль. Объемная концентрация варьировалась от 0,5 до 2%. Для приготовления наножидкости применялся стандартный двухшаговый процесс. После добавления в воду необходимого количества нанопорошка, емкость с наножидкостью на полчаса, для разрушения конгломератов наночастиц, помещалась в ультразвуковой диспергатор УЗДН-А. Наночастицы оксида алюминия были приобретены у компании «Плазмотерм», г. Москва. По данным рентгенофазового анализа, удельная поверхность порошка составила 30 м²/г, что соответствует среднему размеру наночастиц 50 нм. Все измерения проведены при комнатной температуре 25 °С.

Зависимость от времени изменения электрического сопротивления проволоочки при ее нагреве в наножидкости с различной объемной концентрацией частиц оксида алюминия показано на рисунке 1.

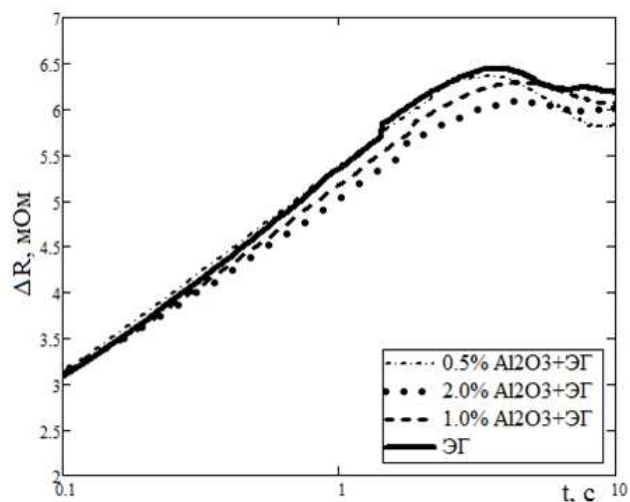


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления проволоочки в процессе ее нагрева для линейной плотности теплового потока 14 Вт/м от концентрации наночастиц в этиленгликоле

Видно, что с увеличением концентрации наночастиц угол наклона кривой сопротивления к оси времени уменьшается. Это вызвано ростом коэффициента теплопроводности среды с ростом концентрации наночастиц.

Зависимость измеренного эффективного коэффициента теплопроводности от концентрации наночастиц оксида алюминия в этиленгликоле показана на рисунке 2. Для сравнения приведены результаты известных из литературы измерений полученных другими авторами [8-12]. Как видно из графиков, наблюдается хорошее согласие наших измерений с результатами большинства зарубежных данных. Разброс экспериментальных данных коэффициента теплопроводности, полученных различными авторами в целом отражает современное состояние исследований в области теплообмена наножидкостей. Отсутствует повторяемость результатов, эксперименты часто противоречат друг другу. И это при том, что наножидкость на основе оксида алюминия наиболее хорошо изучена. Для других наножидкостей ситуация гораздо хуже.

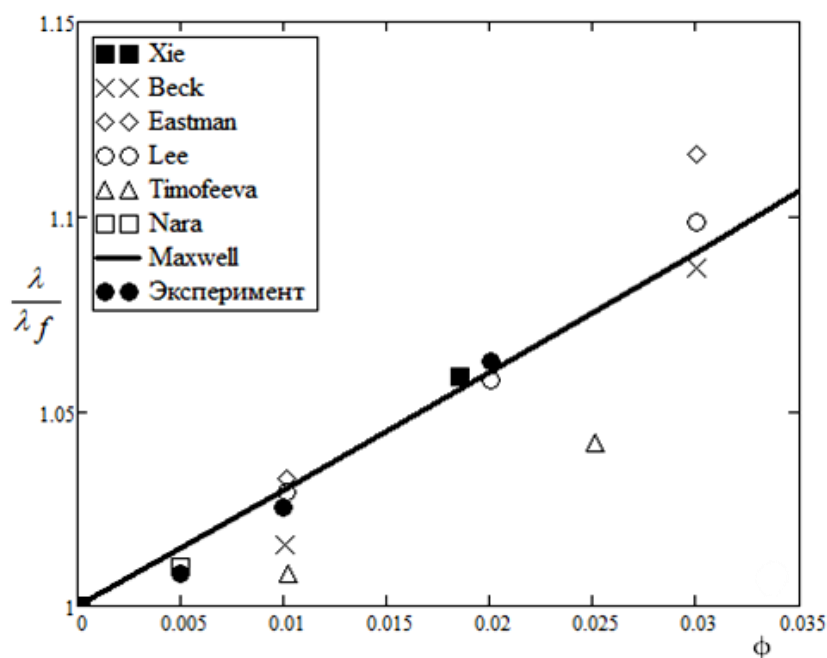


Рис. 2. Зависимость измеренного коэффициента теплопроводности от концентрации наночастиц оксида алюминия в этиленгликоле при температуре 25 °С

Для сравнения с экспериментами на графиках также приведены значения коэффициента теплопроводности, получаемые по корреляции Максвелла:

$$\frac{\lambda}{\lambda_f} = \frac{\lambda_p + 2\lambda_f + 2\phi(\lambda_p - \lambda_f)}{\lambda_p + 2\lambda_f - \phi(\lambda_p - \lambda_f)},$$

где λ_p, λ_f – коэффициенты теплопроводности материала частиц и базовой жидкости.

Как видно, для полученной наножидкости на основе оксида алюминия и этиленгликоля экспериментальные значения коэффициента теплопроводности в исследованном диапазоне концентрации хорошо описываются корреляцией Максвелла.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Терехов, С.В. Калинина, В.В. Леманов. *Теплофизика и аэромеханика*. **2** (2010) 173.
2. L. Godson, B. Raja, LalD. Mohan, S.Wongwises. *Renewable and sustainable energy reviews*. **14** (2010) 629.
3. V. Pak, Y.I. Cho. *Experimental heat transfer*. **11** (1998) 151.
3. R.G. Richard, I.R. Shankland. *International Journal of Thermophysics*. **10** (1989) 673.
4. Н.М. Родерт. *Journal of research of the National Bureau of Standards*. **5** (1981) 457.
5. А.И. Волков, И.М. Жарский. *Большой химический справочник* - Мн.: Современная школа, 2005.
6. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. *Физические величины. Справочник*. Москва: Энергоатомиздат. 1991.
7. H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y.Liu, F. Ai. *J Appl Phys*. **91** (2002) 4568.
8. М.Р. Beck, T. Sun, A.S. Teja. *Fluid Phase Equilib*. **260** (2007) 275.
9. J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li et al. *Appl Phys Lett*. **78** (2001) 718.
10. S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li et al. *ASME J Heat Transfer*. **121** (1999) 280.
11. E.V. Timofeeva, A.N. Gavrillov, J.M. McCloskey, Y.V. Tolmachev. *Phys Rev E*. **76** (2007) 061203.
12. S. Nara, P. Bhattacharya, P. Vijayan, W. Lai et al. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Orlando, Florida, USA, 2005, p. 80524.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

Сафаров М.М., Иман Бахром Маниш, Зарипова М.А.

Филиал НИУ «МЭИ» в г. Душанбе, Россия, 734002, Душанбе, ул. Мирзо Турсунзода, д. 82.

Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими,

Россия, 734042, Душанбе, ул. академики Раджабовых, 10. E-mail: mahmad1@list.ru

50-70 годы прошлого века зарубежом и бывшем Советском Союзе бурно развивался метод регулярного теплового режима первого и второго рода. В бывшем Советском Союзе основоположником данного метода был Г.М. Кондратьев, Г.Н. Дульнев (теория), А.Г. Шашков, И.Ф. Голубьев, К.Д. Гусейнов и др. (эксперимент). Данный метод многими авторами успешно был использован для исследования теплофизических свойств твердых тел, сыпучих и волокнистых материалов, жидкостей, растворов в широком интервале параметров состояния. Во многих случаях выявленные возможности метода и полученные с его помощью результаты являются уникальными. Надо отметить, что метод очень прост, погрешность измерения ТФС веществ относительно меньше, повторяемость результатов велика. С помощью данного

метода можно измерять ТФС жидкостей и растворов при различных температурах и давлениях. В связи с этим для измерения температуропроводности материалов на основе субмикро- и нанокристаллических (СМК и НК) структур нами использован данный метод. Общая относительная погрешность измерения температуропроводности нанокристаллической меди при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ равна 3.5%.

Получаемые в настоящее время новые материалы на основе субмикро- и нанокристаллических (СМК и НК) структур обладают значительным отличием физических свойств от своих крупнокристаллических аналогов. Измерение теплофизических свойств (ТФС) таких материалов традиционными теплофизическими методами затруднительно ввиду малости объектов исследования и неоднородности их свойств по объему.

Разрабатываемые нами методы лазерной диагностики позволяют проводить измерения ТФС таких малоразмерных объектов с локальностью до 10 мкм.

В настоящей работе представлены результаты исследования температуропроводности и коэффициента линейного температурного расширения СМК и НК меди, полученной сильной пластической деформацией при сдвиге под давлением в наковальнях Бриджмена. Медь является хорошим модельным металлом (экспериментальных установках ИТ- λ и ИТ- C_p используется в качестве эталона) для изучения физических свойств наноматериалов благодаря своей высокой пластичности, а также ввиду того, что при значительных деформациях, $\varepsilon = 6 - 8$ (степень истинной деформации), сохраняет исходную решеточную структуру. Образцы нанокристаллической меди были изготовлены в научном центре „Нанотехнологии” г. Тегеран (Иран) по японской технологии получения наноматериалов. Средний размер нанокристаллической меди имел диаметр $d = 50$ нм.

Температуропроводность НК меди исследовалась методами лазерной термомодуляционной эллипсометрии в определенном диапазоне температур (от температуры жидкого азота до 300 К, а также в зависимости от степени деформации и размера микрокристаллитов, на образцах, имеющих форму диска диаметром 15 мм и толщиной 200 мкм). Коэффициент линейного термического расширения (КТР) определялся модифицированным оптическим плечевым методом по величине прогиба тонких (~200 мкм) пластин нанокристаллической меди в зависимости от исходной степени деформации ($\varepsilon = 2 - 8$) образца, вблизи комнатной температуры.

Экспериментально показано, что температуропроводность и коэффициент линейного расширения НК меди на 15 процентов отличаются от металла с крупнокристаллической структурой.

Для обработки экспериментальных данных по температуропроводности и КТР, на основе закона соответствующих состояний нами были использованы уравнения в следующем виде:

$$\frac{a}{a_1} = f\left(\frac{T}{T_1}\right), \quad (1)$$

$$\frac{a}{a_1} = f\left(\frac{P}{P_1}\right), \quad (2)$$

где, a - температуропроводность, $\frac{m^2}{c}$ при различных температурах T , К и давлениях P , МПа; a_1 - при $T_1 = 314$ К и $P = 0,121$ МПа.

На основе экспериментальных данных и выражениях (1) и (2) нами получены эмпирические уравнения, которые связывают между температуропроводность и концентрацию нанокристаллической меди, температуру и давление (для коллоидного раствора).

КОНТИНУАЛЬНО-АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Фокин В.Б.¹, Левашов П.Р.^{1,2}, Поварницын М.Е.¹, Хищенко К.В.^{1,2}

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

²Московский физико-технический институт,
Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, 141707, Россия

Изучается взаимодействие фемтосекундных лазерных импульсов с металлом путем численного моделирования. Используется улучшенная версия комбинированной модели [1], которая основана на молекулярно-динамическом моделировании для ионов и решении уравнения теплопроводности для электронов. В нашей версии модели учитывается поглощение лазерного излучения в соответствии с уравнением Гельмгольца, а также зависимости коэффициентов электронной теплопроводности и электрон-ионного обмена от плотности и температуры [2]. Электронная теплоемкость описывается моделью Томаса–Ферми, взаимодействие ионов определяется посредством межчастичного потенциала ЕАМ.

Для описания взаимодействия лазерного импульса с веществом также можно использовать двухтемпературную гидродинамическую модель [3], для замыкания в которой необходимо двухтемпературное многофазное уравнение состояния металлов. С этой моделью [3] мы производили сравнение результатов наших расчетов. Построена фазовая диаграмма, которая показывает хорошее согласие по термодинамическим свойствам используемого потенциала ЕАМ и многофазного уравнения состояния для алюминия.

Рассматриваемая комбинированная модель более корректно (по сравнению с гидродинамической моделью [3]) воспроизводит динамику лазерной абляции, процессы плавления, испарения, нуклеации, распространения ударных волн и волн разрежения, а также формирования наночастиц. В данной работе мы проводим моделирование абляции алюминия под воздействием импульса длительностью 100 фс с интенсивностью вплоть до 20 Дж/см² и находим зависимость глубины кратера от плотности энергии лазерного излучения. Одновременно мы исследуем режимы формирования наночастиц и их распределение по размерам. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.S. Ivanov, L.V. Zhigilei. *Phys. Rev. B.* **68** (2003) 064114.
 2. М.Е. Povarnitsyn, et al. *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012)9480.
 3. М.Е. Povarnitsyn, Т.Е. Itina, М. Sentis, К.В. Khishchenko, Р.Р. Levashov. *Phys. Rev. B.* **75** (2007) 235414.
-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe/CdS

Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р.,
Гумеров Ф.М., Галяметдинов Ю.Г., Осипова В.В.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: termi0@yandex.ru*

Проведены исследования по диспергированию чистого поликарбоната и поликарбоната допированного квантовыми точками CdS/CdSe – ядро/оболочка, осуществленного в диапазоне давлений 8,0÷25МПа при температурах $T=313,15\text{K}$ и $358,15\text{K}$ с использованием метода SAS.

Для реализации процесса нанодиспергирования полимеров и фармпрепаратов с использованием метода сверхкритического антирастворителя, была разработана экспериментальная установка (рис. 1). Данная установка позволяет проводить диспергирование полимеров и фармпрепаратов в среде сверхкритического CO_2 при давлениях до 45 МПа, в диапазоне температур до $473,15\text{K}$, с максимальной скоростью прокачки диоксида углерода 50 г/мин, максимальная скорость прокачки раствора активного вещества 50 г/мин.



Рис. 1. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка состоит из систем создания, регулирования и измерения давления, систем измерения и регулирования температуры, системы подачи смеси «органический растворитель-полимер», сосуда образования частиц, ячейки улавливания частиц.

При выборе режимных параметров осуществления процесса диспергирования поликарбоната по методу SAS имела место ориентация на соответствующие области фазовых диаграмм бинарных систем «поликарбонат - дихлорметан», «поликарбонат-диоксид углерода», «дихлорметан - диоксид углерода» [1, 2, 3] и тройной системы «поликарбонат - дихлорметан - сверхкритический диоксид углерода».

В опытах изменялся один из параметров, а остальные оставались постоянными, что позволило определить влияние каждого конкретного параметра на размер и дисперсность частиц.

Согласно полученным результатам (рис. 2) кривые зависимости среднего размера частиц от давления, при двух различных температурах, одинаковым образом характеризуются присутствием максимума.

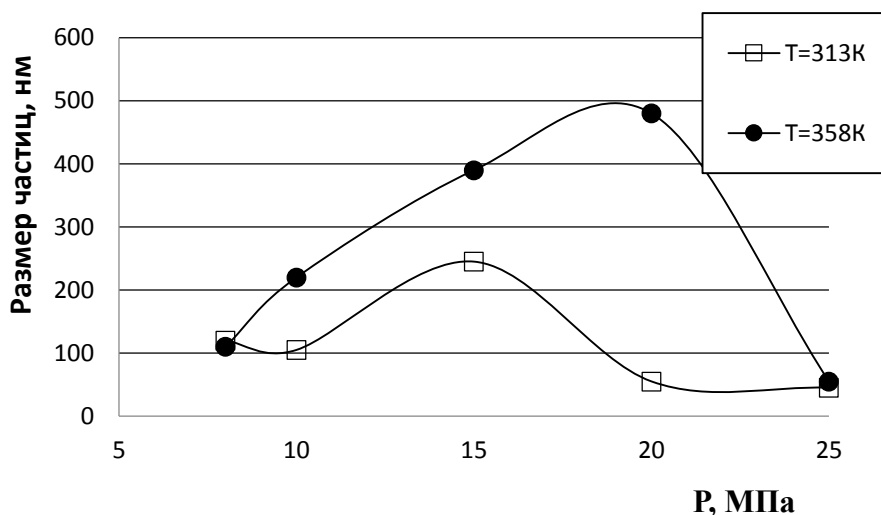


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц от давления (3% концентрация поликарбоната в дихлорметане, диаметр сопла 200 мкм): □ - T=313K и ● - T=358K.

Распределение частиц «поликарбонат - КТ CdSe/CdS» по размерам (рис.2) указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений (исключая окрестность крайних точек) с увеличением температуры средний размер частиц увеличивается. Такое же поведение было характерно и для случая диспергирования чистого поликарбоната [1].

Очень важным показателем эффективности примененного подхода инкапсулирования КТ CdSe/CdS в поликарбонате по технологии SAS является сохранение оптических свойств КТ в полученных нанокapsулах, о чем свидетельствуют спектры фотолюминесценции. Наблюдается bathochromic shift пика ФЛ составляющий 5нм, что говорит о незначительной степени агломерации КТ в полимерной матрице[4].

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров и др. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. **3** (2011) 62.
2. A.V. Gonzalez, R. Tufeu, P. Subra. *J.Chem.Eng. Data*. **47** (2002) 492.
3. M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert. *J.Chem. Eng. Data*. **50** (2005) 60.
4. Т.Р. Ахметзянов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров. *Вестник Казанского технологического университета*. **10** (2013) 93.

ПОЛИТЕРМЫ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ МЕДИ, СТАЛИ 12Х18Н9Т И АЛЮМИНИЯ РАСПЛАВОМ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Камболов Д.А.¹, Кашежев А.З.², Кутуев Р.А.³, Манукянц А.Р.¹,
Понежев М.Х.², Созаев В.А.^{1,2}, Шерметов А.Х.²

¹)ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»,
Россия, 362021, Владикавказ, ул. Николаева, 44.

²)ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова», Россия, 360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

³)ФГБОУ ВПО «Чеченский государственный университет»,
Россия, 364907, Грозный, ул. Шерипова, 32. E-mail: sozaevv@kbsu.ru

В работе представлены результаты экспериментального исследования смачивания сербской бронзой поверхности меди, стали 12Х18Н9Т и алюминия.

Введение

Сплав на основе цинка Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg, далее – «сербская бронза», благодаря сочетанию практически важных свойств, может найти широкое применение в качестве металла-анода электрических батарей, металлических пен, биметаллов, входит в состав композиционных металлических материалов и антикоррозионных покрытий стальных пластин, фрикционный материал. Поверхностные свойства многокомпонентных сплавов на основе цинка исследованы недостаточно. Политермы плотности и поверхностного натяжения сербской бронзы изучались нами в работах [1-2].

Измерения углов смачивания θ меди, стали и алюминия сербской бронзой проводились на высокотемпературной установке в атмосфере гелия. На подложку, расположенную на предметном столике рабочей камеры, капля исследуемого вещества подавалась через изогнутый кварцевый капилляр. Далее производилась фиксация контура капли при помощи цифрового фотоаппарата, а обработка изображения осуществлялась с применением свободно распространяемого программного приложения ImageJ [3]. Морфология фаз, образовавшихся после растекания, исследовалась с привлечением аппаратуры Владикавказского центра коллективного пользования научным оборудованием «Наносистемы и материалы для горно-металлургического комплекса (ВлЦКП)».

Смачивание меди

Результаты измерений угла смачивания меди сербской бронзой показаны на рис. 1, из которого видно, что до температуры $T \sim 813\text{K}$ расплав не смачивает медь: $\theta > 90^\circ$. Затем, при $T > 813\text{K}$, угол смачивания резко падает до $\theta \rightarrow 10-15^\circ$. При растекании сербской бронзы по медной подложке наблюдается образование интерметаллидов, которые выявляются при изучении морфологии зоны растекания с использованием растровой электронной микроскопии.

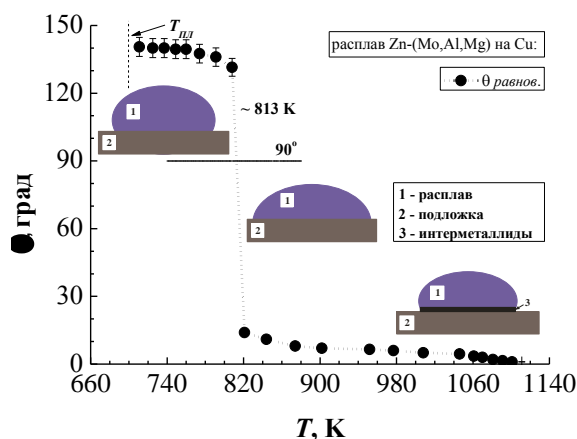


Рис. 1. Температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности меди расплавом Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg

На рис. 2 представлена фотография капли на подложке после кристаллизации, а на рис. 3 показаны микрокристаллы интерметаллидов (Cu_nZn_m), образовавшиеся при растекании расплава Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg по поверхности меди.

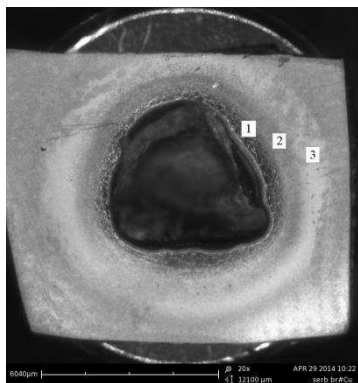


Рис. 2. Фотография капли после кристаллизации и зон растекания сербской бронзы на меди. Увеличение 20

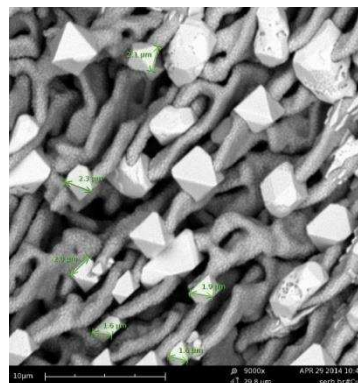


Рис. 3. Микрокристаллы интерметаллидов, образовавшихся при растекании сербской бронзы на меди. Увеличение 9000

Смачивание стали 12X18H9T

На рис. 4 приводится температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности нержавеющей стали 12X18H9T расплавом Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg, а на рис. 5, 6 – капля после растекания (вид сверху) и морфология структуры в зоне 3. Из рис. 4 видно, что угол θ в интервале от точки плавления сербской бронзы до температуры порядка 1050K меняется слабо: снижается на 15 градусов (от 141° до 124°) за 350 градусов Кельвина, т.е. заметное взаимодействие между расплавом и подложкой отсутствует. Однако, сразу за температурой 1050K наблюдается резкое снижение угла смачивания (до 80°) и начинается растекание расплава по подложке. Наличие этого скачка объясняется разрушением оксидных образований как на поверхности подложки, так и на самой капле расплава.

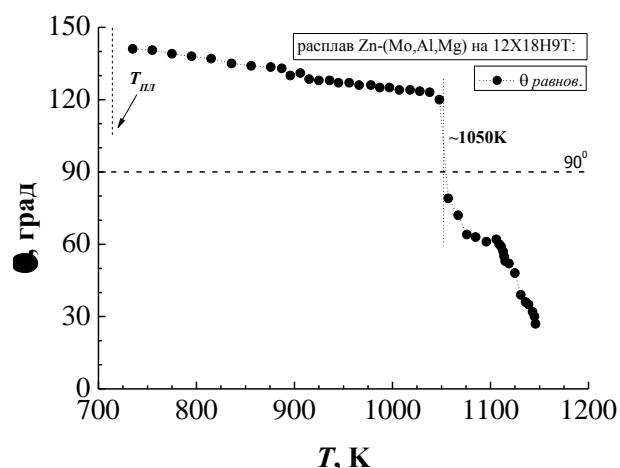


Рис. 4. Температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности стали 12X18H9T расплавом Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg

При более высоких температурах угол смачивания становится еще меньше, расплав практически полностью покрывает подложку. В результате на поверхности подложки образуются различные зоны растекания в зависимости от расстояния от капли, структура в каждой из которых отчетливо отличается от таковой в соседних зонах. Из рис. 6 видно, что под пленкой сербской бронзы образуются микрофазы сферической формы. Поскольку

термодинамическое сродство алюминия к железу по сравнению с цинком больше, то при взаимодействии расплава Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg с железом образуются соединения Fe_2Al_5 и $FeAl_3$, которые в процессе роста разрывают пленку припоя.

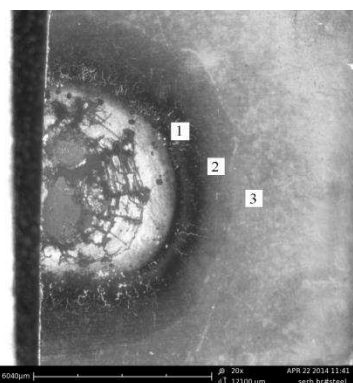


Рис. 5. Вид сверху капли расплава сербской бронзы после растекания по поверхности стали 12Х18Н9Т

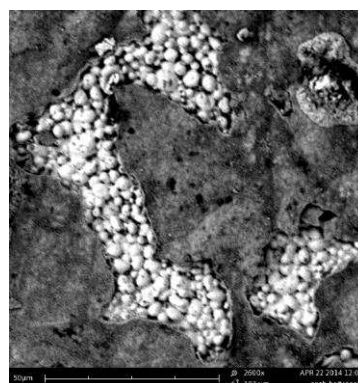


Рис. 6. Поверхность образца, полученного в результате растекания сербской бронзы по поверхности стали 12Х18Н9Т. Зона 3. Увеличение 2600

Смачивание алюминия

Данные по температурной зависимости угла смачивания сербской бронзой поверхности алюминия важны для разработки технологии лужения и контактно-реактивной пайки алюминия и его сплавов. На рис. 7 приводится политерма угла смачивания алюминия сербской бронзой, из которого видно, что при нагревании капли до температуры $T \sim 770K$ смачивания нет, а при температурах свыше 780K сербская бронза начинает смачивать алюминий.

В отличие от меди и стали 12Х18Н9Т, когда обнаруженный порог смачивания четко выражен, смачивание алюминия происходит в интервале температур от 770 до 790K. На рис. 8 приводится морфология структуры после растекания сербской бронзы по поверхности алюминия.

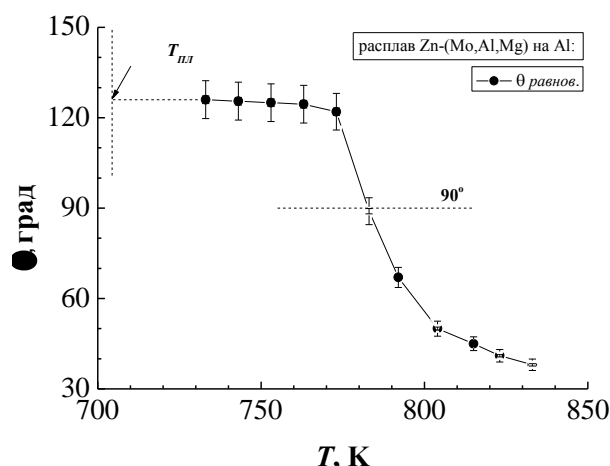


Рис. 7. Температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности алюминия расплавом Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg

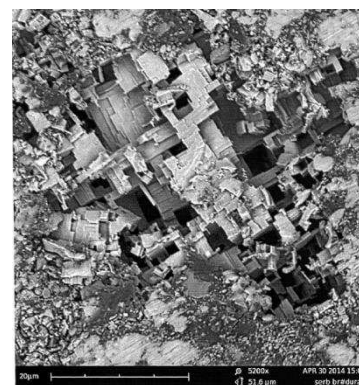


Рис. 8. Пластинчатые образования после растекания сербской бронзы на поверхности алюминия. Увеличение 5200

Заключение и выводы

В работе представлены результаты экспериментального исследования смачивания расплава Zn-0.56 мас.% Al-0.6 мас.% Mo-0.25 мас.% Mg по поверхности меди, стали 12Х18Н9Т и алюминия, а также морфология образовавшихся в результате растекания фаз. На

политермах угла смачивания меди и нержавеющей стали обнаружены резкие пороги смачивания, при температурах, соответственно $T \sim 813\text{K}$ и $T \sim 1050\text{K}$, в то время как в случае подложки из алюминия переход от несмачивания к смачиванию происходит в интервале температур от 770 до 790K. Пороги смачивания можно объяснить разрушением оксидов как на поверхности подложки, так и на капле самой сербской бронзы. В системе «расплав – медь» обнаружены кристаллические образования (средним размером порядка 2 микрона), а в системе «расплав – сталь 12X18H9T» обнаруживаются зернистые образования сферической формы; в системе «расплав – алюминий» выявлены пластинчатые структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов. *Известия РАН. Серия физическая.* **78**(8) (2014) 1016.
2. Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов. *Труды Международного междисциплинарного симпозиума "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы"*. Нальчик –Туапсе, 2013.
3. A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **286** (2006) 92.

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х.,
Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б.

*Кабардино-Балкарский государственный университет, Россия,
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173, Кабардино-Балкарская Республика,
e-mail: z-kalazh@yandex.ru*

Недавно, в [1] на основе анализа результатов экспериментальных исследований поверхностного натяжения (ПН) жидких бинарных растворов, было предложено уравнение изотермы ПН, позволяющее описать концентрационную зависимость ПН с высокой точностью во всей области концентрации растворенного компонента x . Использование этого уравнения, показало, что оно позволяет построить всю изотерму ПН, имея только две экспериментальные значения ПН раствора произвольных концентраций и тем самым облегчает труд экспериментатора во много раз, значительно экономит время и материалы, необходимые для построения изотерм ПН, повышает надежность и точность получаемых результатов, позволяет автоматизировать обработку экспериментальных данных и на их базе вычислить другие параметры поверхности с большей надежностью. Однако, до сегодняшнего дня, данное уравнение остается недостаточно обоснованным, что вызывает некоторые недоразумения исследователей. В настоящем сообщении сделана попытка ликвидировать этот пробел.

Вывод основного выражения

Рассмотрим жидкий бинарный раствор, состоящий из компонентов A и B с концентрациями компонентов x_A и x_B . Пусть в вакуумной камере 1 (рис. 1) имеем раствор достаточно большого объема 2 с равномерным распределением компонентов A и B . Выделим в нем мысленно другой объем 3 раствора, имеющий форму шара и находящийся достаточно далеко от поверхности, тоже достаточно большого размера. Вынесем его в момент времени $t=0$ в свободное пространство 4, заполненное паром этого же раствора.

Такой объем раствора 4 в начальный момент $t=0$ будет находиться в неравновесном состоянии (рис.2). С момента времени $t=0$ в растворе начнется процесс перераспределения компонентов раствора. Наиболее поверхностноактивный компонент, например B , будет выходить на поверхность, вытесняя из поверхностной области раствора менее поверхностноактивный компонент A . Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока состав поверхностного слоя не будет другим по сравнению с составом объема и не наступит равновесие между поверхностным слоем раствора, его объемом и паром(рис.3).

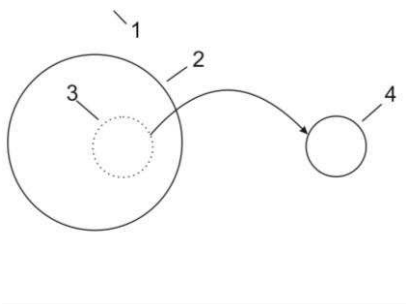


Рис.1. К выводу основного выражения

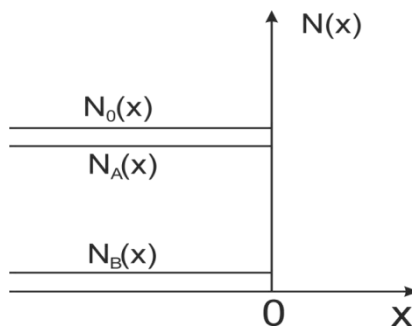


Рис.2. Модель раствора в момент времени $t=0$

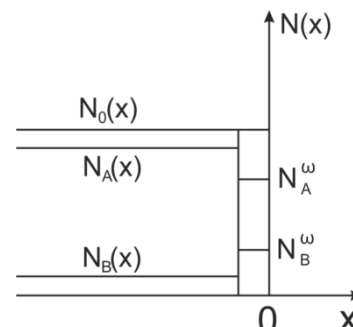


Рис.3. Модель раствора в момент времени $t=\infty$

С этого момента можем полагать [2], что раствор 4 состоит из двух фаз – объемной и поверхностной. Очевидно, что такой процесс описывается изобарно-изотермическим потенциалом [3] и соответствующее фундаментальное уравнение Гиббса для этого процесса будет иметь вид

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i - \omega d\sigma, \quad (1)$$

где G - изобарно-изотермический потенциал рассматриваемой системы, S -энтропия, V -объем выделенного раствора, N_i -содержание компонента i , ω - площадь поверхности раствора, σ - его поверхностное натяжение. При этом будем считать, что данный процесс протекает при постоянных температуры T , давления P и числа частиц (атомов) N_i – каждого компонента i в выделенном объеме раствора. Тогда выражение (1) принимает вид

$$dG = -\omega d\sigma. \quad (2)$$

Проинтегрировав (2) при $\omega = const$ (объем и площадь поверхности выбранного нами объема раствора не меняются в результате описанного процесса) от начального состояния раствора, характеризуемого параметрами G_0 и σ_0 при $t=0$ до их значений G и σ при $t \rightarrow \infty$, соответствующих равновесному конечному состоянию выбранного нами объема раствора с учетом, что изменение энергии Гиббса, взятое с обратным знаком, равно интегральной работе адсорбции [4] W , получим

$$W = G_0 - G = \omega(\sigma - \sigma_0). \quad (3)$$

С другой стороны, элементарная работа, совершаемая системой при выходе на поверхность dN_i частиц определяется выражением

$$dW = \beta(x) dN_i. \quad (4)$$

Однако, вид функции $\beta(x)$ не известен. Поэтому допустим равномерное распределение частиц i -го сорта в поверхностной фазе по направлению, перпендикулярной к поверхности [2]. Тогда работа (4) равна

$$dW = \beta dN_i, \quad (5)$$

где теперь $\beta = const$ в пределах интегрирования выражения (5). Производя интегрирование (5) в пределах $0 < W < W_{0i} N_{i0} < N_i < N_i^{\omega}$, будем иметь

$$W_0 = \beta(N_i^\omega - N_{i0}), \quad (4)$$

где N_{i0} и N_i^ω - средние полные содержания компонента i в объемной и в поверхностной фазах [2] в начале и в конце процесса. Здесь и далее верхний индекс ω означает принадлежность параметра к поверхностной фазе. Приравнявая правые части формул (3) и (4), получим

$$\omega(\sigma - \sigma_0) = \beta(N_i^\omega - N_{i0}). \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что β имеет физический смысл средней величины изменения поверхностной энергии системы при выходе одной частицы i -го сорта из объема раствора на его поверхность.

Преобразуем (5) с учетом постоянства рассматриваемого общего количества частиц N_0 в поверхностном слое выделенного объема раствора как в момент выделения рассматриваемого объема ($\sum N_i, t=0$), так и при установлении равновесия на его поверхности ($\sum N_i^\omega, t=\infty$). Заметим, что $N_0 = \sum N_i^\omega = \sum N_i$. Тогда, разделив и умножив правую часть (4) на N_0 , с учетом последнего выражения, получим

$$\sigma(x_i) - \sigma_0(x_i) = \beta_0(x_i^\omega - x_i), \quad (6)$$

где $x_i^\omega = N_i^\omega / \sum N_i^\omega, x_i = N_i / \sum N_i, \beta_0 = \beta \cdot N_0 / \omega$. Параметр β_0 имеет смысл средней величины изменения поверхностного натяжения при переходе определенного количества (например, $N_0(x_i^\omega - x_i)$) атомов i -го компонента из объема раствора на единицу поверхности раствора.

Допуская, что в момент времени $t=0$ состояние раствора близко к состоянию идеального раствора и изотерма ПН такого раствора описывается аддитивной прямой [5] можем записать

$$\sigma_0(x_i) = \sigma_A x_A + \sigma_B x_B. \quad (7)$$

Теперь можем вычислить избыточную мольную концентрацию второго компонента в поверхностном слое раствора [6]

$$x_B^\omega - x_B = \frac{(F-1)(1-x_B)x_B}{1+(F-1)x_B}. \quad (8)$$

Формула (8) выражает адсорбцию второго компонента B в мольных долях в бинарной системе $A-B$.

Подставляя (8) в (7) и, заменив x_B через x , получим окончательно

$$\sigma(x) = \beta_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x. \quad (9)$$

В [7,8] показано, что формула (9) при известных постоянных β_0 и F (см. методику определения β_0 и F в [1]) описывает изотерму ПН бинарного раствора с ошибкой не более 1%.

ЛИТЕРАТУРА

1. З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова. *ТВТ*. **50, 3** (2012) 469.
2. А.М. Толмачев. *Адсорбция газов, паров и растворов*. Граница, Москва, 2012.
3. А.И. Русанов. *Лекции по термодинамике поверхностей*. Лань, Санкт-Петербург, Москва, Краснодар, 2013.
4. Ю.Г. Фролов. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. Химия, М., 1986.
5. С.И. Попель. *Поверхностные явления в расплавах*. Металлургия, Москва, 1994.
6. И.К. Семенченко. *Избранные главы теоретической физики*. Просвещение, Москва, 1966.

7. З.Х. Калажоков., К.В. Зихова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов. *ТВТ*. **50**, **6** (2012)781.
8. З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, З.В. Карданова, А. Альсурайхи, А.М. Дзакуреев, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов. *Сборник трудов участников Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых, 9 – 13 сентября 2013*, Тверь, Тверской государственный технический университет.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ

Корценштейн Н.М., Лебедева Л.Н., Самуйлов Е.В.

*ОАО "Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского",
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 19. E-mail: naumkor@yandex.ru*

Согласно данным работы [1] присутствие высокодисперсных частиц в воздушной среде создает серьезную угрозу здоровью людей. С учетом этого обстоятельства в национальном стандарте США качества окружающего воздуха NAAQS имеются ограничения на концентрацию частиц класса $PM_{2,5}$, т.е. с размером менее 2,5 мкм. Одним из источников указанного вида загрязнения атмосферы является эмиссия субмикронных частиц при сжигании углей. В этом случае опасность представляют не только сами частицы, но также и то, что на их поверхности могут конденсироваться различные вредные вещества, например, некоторые токсичные микроэлементы, содержащиеся в углях [2-4]. Вероятным механизмом образования субмикронных частиц считается объемная конденсация паров веществ, образующихся из минеральной части углей в процессе горения («solid-vapor-particulate pathway» [5-7]). Для эффективного улавливания указанных частиц необходимо знание параметров образующихся при горении конденсационных аэрозолей, таких как численная концентрация частиц и распределение их по размерам, что может обеспечить численное моделирование процесса объемной конденсации. Применительно к продуктам сжигания углей, представляющих собой многокомпонентную реагирующую систему, целесообразно применение комплексного – термодинамического и кинетического - подхода [8]. В соответствии с этим подходом, на первом этапе методами химической термодинамики определяются составы газовой и конденсированных фаз, последовательность конденсации различных веществ по мере понижения температуры продуктов сгорания вдоль технологического тракта. С учетом результатов термодинамического анализа на втором этапе из решения кинетического уравнения объемной конденсации определяются искомые параметры конденсационного аэрозоля. В данной работе представлены результаты первого этапа исследования. Предметом исследования были продукты сжигания 15 видов энергетических углей различных месторождений России и некоторых других стран. Для изучения механизма образования высокодисперсного зольного уноса представляют интерес вещества, которые при сжигании угля испаряются при топочных температурах, и далее при охлаждении вследствие объемной конденсации из них могут образоваться субмикронные частицы летучей золы. К наиболее летучим из золаобразующих элементов угля относятся калий и натрий. Поэтому именно они были выбраны для проведения термодинамического анализа образования и конденсации паров этих элементов и их соединений при сжигании углей. Для исследования были выбраны угли Березовского, Кузнецкого, Печорского, Подмосковского, Донецкого, Экибастузского бассейнов и угли Хабаровского края, Чукотки и Якутии [9], а также рассматривались четыре вида углей Китая (см. [5]). Следует отметить, что состав углей изменяется в широком диапазоне: зольность варьируется от 5,75% до 48,0%,

содержание серы от 0,3% до 6,5%, содержание калия от 0,4% до 3,5%, натрия от 0,2% до 1,9%.

Составы продуктов сгорания угля в зависимости от температуры были рассчитаны с помощью модернизированной компьютерной программы ТЕТРАН, реализующей метод расчета состава и свойств многофазных реагирующих систем [9], разработанной под руководством одного из авторов работы (Е.В. Самуйлов). Необходимая информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ взята из [11-13]. Всего в расчетах учитывалось 194 вещества из 14 атомов. Расчеты выполнены для четырехфазной системы - газовая фаза и три конденсированные - для различных вариантов: с учетом только алюмосиликатов калия и натрия; только сульфаты щелочных металлов или только хлориды; смешанные системы, включающие и те, и другие соединения. При таком подходе, согласно [15], рассмотрен весь возможный диапазон температур перехода соединений калия и натрия в газовую фазу. Коэффициент избытка окислителя (воздуха) был принят равным 1,2.

Согласно результатам расчетов, для большинства углей, содержащих калий и натрий в виде алюмосиликатов, переход этих элементов в газовую фазу происходит при температурах выше топочных (1700 К). Установлено, что главным фактором, влияющим на температуру перехода в газовую фазу соединений калия и натрия, является соотношение Ca/Si. Угли с соотношением $Ca/Si < 1$ имеют значительно более высокие температуры образования газообразных форм этих элементов по сравнению с углями с соотношением $Ca/Si > 1$. Из всех рассмотренных углей только угли разреза Березовский и Yanzhou (КНР) имеют соотношение $Ca/Si > 1$ и соответственно наименьшие температуры перехода в газовую фазу. Представленные в Таблице 1 результаты отражают влияние алюмосиликатов на температуру образования конденсированной фазы. Если калий и натрий содержатся в угле в виде сульфатов, хлоридов или гуматов, то состав минеральной части угля практически не влияет на их переход в газовую фазу, и они могут образовывать газообразные соединения при температурах ~ 1250-1500К (калий) и ~ 1050-1350К (натрий), а при охлаждении паров - конденсироваться главным образом в виде сульфатов. Полученные результаты согласуются с данными работы [4], авторами которой экспериментально установлено, что сульфаты щелочных металлов - главная составляющая фракции зольного уноса с размером частиц 0.06 мк. Наибольшее содержание сульфатов отмечено в зольном уносе при сжигании угля Yanzhou, в котором щелочные элементы связаны с органической частью угля. Таким образом, если калий и натрий содержатся в угле в форме сульфатов и, тем более, если они связаны с органическим веществом угля, то при топочных температурах они переходят в газовую фазу, и далее при охлаждении возможна объемная конденсация их паров.

Таблица 1. Температуры перехода в конденсированную фазу соединений калия и натрия в продуктах сгорания углей с учетом (с/у) и без учета (б/у) алюмосиликатов калия и натрия

№	Уголь	Ca/Si	Калий с/у	Калий б/у	Натрий с/у	Натрий б/у
1	Красноярскуголь, разрез Березовский; РФ	1.5	1250	1250	1300	1050
2	Кузнецкий бассейн, СС2ССРОК1; РФ	0.1	2650	1400	1850	1150
3	Кузнецкий бассейн, разрез Моховский; РФ	0.72	1850	1350	1600	1100
4	Кузнецкий бассейн,	0.77	1600	1250	1650	1100

	разрез Моховский; РФ					
5	Печорский бассейн, ш. Воркутинская; РФ	0.06	2800	1400	1950	1150
6	Подмосковный бассейн, ш. Новомосковская; РФ	0.11	2600	1350	1700	1050
7	Хабаровский край, Ургальское м-ние, РФ	0,04	2700	1300	2000	1100
8	Чукотка, м-ние Бухта Угольная, РФ	0,128	2550	1350	1850	1150
9	Республика Саха Нерюнгринское м-ние, РФ	0,10	2550	1300	1800	1100
10	Донецкий бассейн, А, штыб, СШ, Украина	0.06	2800	1500	1950	1350
11	Экибастузский басс. Казахстан	0.028	2800	1400	1850	1100
12	Yanzhou, КНР	1.4	1300	1300	1300	1050
13	YZLS, КНР	0.22	2050	1350	1600	1050
14	Baotou, КНР	0.447	1800	1300	1550	1050
15	Wangfg, КНР	0.15	2400	1300	1700	1050

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-00962а).

ЛИТЕРАТУРА

1. D.W. Dockery, C.A. Pope C.A., J.D., X.P. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris and F.E. Speizer. *New England Journal of Medicine*. **329** (1993) 1753.
2. F. Vejjahati, Z. Xu, R. Gupta. *Fuel*. 89 (2010) 904.
3. E. Soco, J. Kalembkiewicz. *Fuel*. 88 (2009) 1513.
4. J.Li, X.Zhuang, X.Querol. *Fuel*. 90 (2011) 240.
5. L. Zhang, Y.Ninomiya. *21st Pittsburg Coal Conference*, September 13-17, 2004. Session 19.1. Osaka, Japan.
6. F.C. Lockwood and S. Yousif. *Fuel Processing Technology*. **65-66** (2000) 439.
7. J. Tomeczek, H. Palugniok. *Fuel*. **81**(2002)1251.
8. Н.М. Корценштейн, Е.В. Самуйлов. *Известия РАН. Энергетика*, 2005.
9. В.С. Вдовченко, М.И. Мартынова, М.В. Новицкий, Г.Д. Юшина. *Энергетическое топливо СССР: справочник*. Энергоиздат. М., 1991.
10. Г.Я. Герасимов, Н.А. Жегульская, И.Б. Рождественский, Е.В. Самуйлов, Н.А. Шевелева. *Матем. моделирование*. **10**(1998) 3.
11. В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, Г.А. Бергман и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Т.1-4. Наука, М., 1978-1982.
12. JANAF Thermochemical Tables. Sec. ed. N 135-37. Washington.: NSRDS, 1971. 520.

13. JANAF Thermochemical Tables. Supplement. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **3** (1974) 311; **4** (1975) 1; **7** (1978) 793; **11** (1982) 695.
14. М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. *Неорганические компоненты твердых топлив*. Химия, М., 1990.
15. Н.М. Корценштейн, Е.В. Самуйлов, Л.Н. Лебедева. *Горение и плазмохимия*. **7** (2009) 110.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ РАСТВОРОВ

Байдаков В.Г., Хотиенкова М.Н., Гришина К.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
теплофизики Уральского отделения Российской академии наук,
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 107а.
E-mail: mary-anton@bk.ru*

На сегодняшний день проблема поиска альтернативных источников энергии является наиболее актуальной. В связи с исчерпанием запасов тяжёлых углеводородов встаёт задача их замены лёгкими углеводородами и другими видами альтернативных энергоносителей. Как варианты замены предлагаются сжиженный природный газ (СПГ) и диметиловый эфир (ДМЭ). Широкомасштабное использование СПГ и ДМЭ в промышленном производстве предполагает комплексное изучение их теплофизических свойств и получение надёжных результатов по ним.

Представленная работа посвящена определению поверхностного натяжения σ диметилового эфира и растворов компонентов СПГ – метана, пропана, азота и гелия. Измерения проведены методом капиллярного поднятия на экспериментальной установке, подробно описанной в монографии [1]. Стеклоячейка содержала сборку из трёх стеклянных капилляров различного внутреннего радиуса: $r_1 = 0,6393$ мм, $r_2 = 0,2297$ мм, $r_3 = 0,09607$ мм. Наличие трёх капилляров позволяло получить два независимых результата капиллярной постоянной a^2 и тем самым повысить надёжность экспериментальных данных.

Измерительная ячейка с капиллярами помещалась в термостатирующий блок со сквозными окнами для визуальных наблюдений, который в свою очередь погружался в криостат. Охлаждение системы осуществлялось жидким азотом.

Разность высот поднятия жидкости в капиллярах $\Delta h = h_2 - h_1$ измерялась катетометром с погрешностью ± 0.02 мм. Капиллярная постоянная определялась следующим образом:

$$a^2 = \frac{\Delta h_{ij}}{b_i^{-1} - b_j^{-1}},$$

где b_i, b_j – радиусы кривизны вершин менисков в i -ом и j -ом капиллярах. Значения b_i и b_j определялись по данным о внутренних радиусах капилляров из уравнения Лэйна [2].

Поверхностное натяжение определялось из уравнения:

$$\sigma = \frac{1}{2} a^2 g (\rho_l - \rho_v),$$

где g – ускорение свободного падения в месте проведения эксперимента, ($g = 9.8162$ м/с²), ρ_l и ρ_v – ортобарические плотности жидкой и паровой фаз соответственно. Концентрации компонентов раствора, а также ортобарические плотности определялись по литературным данным и экспериментальным значениям температур и давлений фазового равновесия. В опытах использовались рабочие вещества высокой чистоты. Паспортная чистота

диметилового эфира производства фирмы Sigma–Aldrich составляла 99.9 %, пропана – 99.95 %, азота – 99.999 %, гелия – 99.995 %.

Поверхностное натяжение диметилового эфира измерено вдоль линии равновесного сосуществования жидкость - газ в интервале температур 120 –214 К. При температурах выше температуры тройной точки ($T_t = 131.66$ К) измерения капиллярной постоянной проводились как при повышении, так и при понижении температуры.

Ортобарические плотности жидкой и паровой фаз, необходимые для расчёта поверхностного натяжения, взяты из работы [3]. В исследованном интервале температур погрешность определения капиллярной постоянной не превышала ± 0.5 %, поверхностного натяжения ± 0.7 %.

Температурные зависимости капиллярной постоянной и поверхностного натяжения аппроксимированы уравнениями. Отклонения экспериментальных данных по a^2 и σ от значений, рассчитанных по уравнениям, не превышают 0.4 %.

На рис. 1 представлена температурная зависимость поверхностного натяжения диметилового эфира. В перекрывающихся областях температур наши данные по ДМЭ согласуются с результатами работ [4, 5] в пределах 1–1.5% .

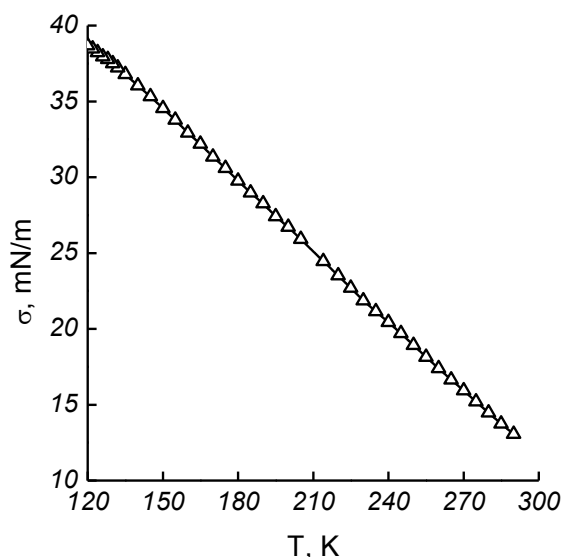


Рис. 1 Температурная зависимость поверхностного натяжения диметилового эфира

Капиллярная постоянная раствора пропан-гелий измерена в температурном интервале 120 – 270 К при давлениях от давления насыщения чистого пропана до 4 МПа. Раствор готовился непосредственно в измерительной ячейке. После термостабилизации в ампулу конденсировался пропан в таком количестве, чтобы были видны мениски во всех трех капиллярах. Далее в ампулу через систему заполнения подавался гелий до давления, большего давления насыщения чистого пропана. Как только в системе устанавливалось равновесие, производились измерения. Для проверки воспроизводимости, исключения случайных ошибок и подтверждения установления равновесия в системе измерения при заданных термодинамических параметрах проводились не менее 8-12 раз. После этого в систему добавлялась новая порция гелия и происходил выход на новую концентрацию. Погрешность определения капиллярной постоянной растворов составляла $\pm 1 - 2$ %, поверхностного натяжения $\pm 2 - 2.5$ %.

На рис. 2 представлена барическая зависимость капиллярной постоянной раствора пропан-гелий. Штрихпунктирной линией показаны значения a^2 чистого пропана, рассчитанные по аппроксимационным уравнениям [6]. Увеличение концентрации гелия в растворе приводит к

увеличению капиллярной постоянной. Значения a^2 чистого пропана в пределах погрешности эксперимента совпадают с данными работы [6].

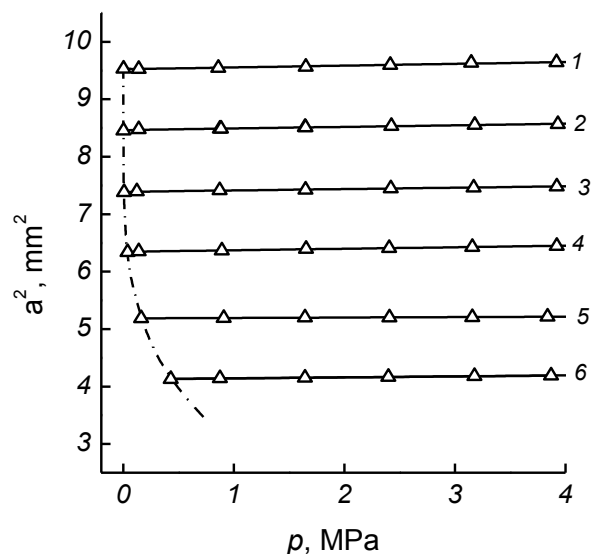


Рис. 2 Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора пропан-гелий при температурах: 1 – $T=120$ К, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 210, 5 – 240, 6 – 270. Штрихпунктирная линия – капиллярная постоянная чистого пропана

Концентрации компонентов раствора определялись по экспериментальным данным [7]. В связи с отсутствием в литературе данных по ортобарическим плотностям жидкой и паровой фаз исследуемого раствора, значения ρ_l и ρ_v находились следующим образом [8]: молярный объём жидкой фазы предполагался равным его значению для чистого растворителя при данном давлении и по молекулярному весу раствора $\mu = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$ вычислялась плотность жидкости. Здесь μ_1 и μ_2 - молекулярный вес пропана и гелия соответственно, x_1 и x_2 - концентрации пропана и гелия в жидкости. Плотность газовой фазы вычислялась по уравнению состояния с использованием вторых вириальных коэффициентов.

Эксперименты с растворами метан-азот-гелий проведены в интервале температур 105 – 130 К и давлениях до 4 МПа при нескольких вариантах состава «базового» раствора метан-азот. Смесь компонентов «базового» раствора готовилась в мерном баллоне и конденсировалась в измерительную ячейку. Трехкомпонентный раствор получался добавлением в эту ячейку гелия. Концентрация азота в жидкой и паровой фазе «базового» раствора определялась по модифицированному уравнению состояния Леммона-Якобсена [9]. Доля растворённого гелия находилась по экспериментальным данным [10].

При увеличении температуры и концентрации азота в растворе наблюдается уменьшение капиллярной постоянной аналогично раствору метан – азот [11]. Добавление 1 % гелия к «базовому» раствору приводит к увеличению капиллярной постоянной трехкомпонентного раствора на 1 – 3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-08-96039-р_Урал_а, № 14-08-31391-мол_а) и Правительства Свердловской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Байдаков. *Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей*. УИФ «Наука», Екатеринбург, 1994.
2. I.E. Lane. *J. Colloid Interface Sci.* **42** (1973) 145.

3. J. Wu, Y. Zhou, E.W. Lemmon. *J. Phys. Chem. Rev. Data.* **40**, **2** (2011) 023104.
 4. J.Wu, Z. Liu, F. Wang et al. *J. Chem. Eng. Data.* **48**, **6** (2003) 1571.
 5. O. Maas, E.H. Boomer *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, **8** (1922) 1709.
 6. В.Г. Байдаков. *Теплофизические свойства метастабильных систем.* УИЦ АН СССР, Свердловск, 1984.
 7. D.L. Schindler, G.W. Swift, F. Kurata. *Hydrocarbon processing.* **45**, **11** (1966), 205.
 8. Ю.П. Благой. *Исследование термодинамических свойств охлажденных газов и их растворов: Дисс. докт. физ.-мат. наук.* ФТИНТАНУССР, Харьков, 1970.
 9. E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen. *Int. J. Thermophys.* **20** (1999) 825.
 10. H. Knapp, S. Zeck, R. Langhorst. *Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of low boiling substances. Ternary Systems.* Chemistry Data Series. **VI**, Part 4.
 11. V.G. Baidakov, M.N. Khotienkova, V.N. Andbaeva, A.M. Kaverin. *Fluid Phase Equilib.* **301** (2011) 67.
-

СЕКЦИЯ 5

ТРАНСПОРТНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Агажанов А.Ш., Самошкин Д.А., Савченко И.В., Станкус С.В.

*Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад.
Лаврентьева, 1. E-mail: stankus@itp.nsc.ru*

В настоящее время в России активно ведутся научно-исследовательские работы по перспективным быстрым реакторам, одним из которых является проект реактора БРЕСТ с жидким свинцом в качестве теплоносителя. Помимо жидкого свинца в качестве теплоносителя для ядерной энергетики нового поколения также рассматривается жидкий сплав свинец-висмут эвтектического состава, как например, в проекте реакторов СВБР-75/100 и СВБР-10. Надежные экспериментальные данные по транспортным свойствам этих расплавов могут быть использованы для проведения научных и инженерных расчетов полей температур и напряжений в элементах конструкции ядерных реакторов, а также для прогнозирования последствий аварийных ситуаций.

Конструкционные материалы ядерных реакторов нового поколения должны удовлетворять ряду требований, таких как высокая жаропрочность, радиационная стойкость и быстрый спад наведенной активности. Перспективными материалами, удовлетворяющими этим требованиям, являются высокохромистые ферритно-мартенситные стали марки ЭК-181 (16X12В2ФТаР) и ЧС-139 (20X12НМВБФАР). Результаты комплексных испытаний и исследований, а также технологических проработок показывают перспективность применения жаропрочных сталей типа ЭК-181 и ЧС-139 в качестве оболочечного материала ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах [1].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование коэффициентов переноса тепла жидких теплоносителей в интервале температур от точки плавления до 700 ... 1000°C и конструкционных сталей в интервале температур 20 – 1000°C, включая области точки Кюри и структурного превращения «мартенсит-аустенит».

Измерение коэффициента температуропроводности (a) проводилось методом лазерной вспышки [2] на автоматизированной экспериментальной установке LFA-427 фирмы Netzsch (Германия). Образцы сталей ЭК-181 и ЧС-139 имели форму диска с толщинами по 2,7 мм и диаметрами 12,6 и 6 мм, соответственно, с плоскопараллельными шлифованными торцами и устанавливались в держатель на игольчатые подставки внутри высокотемпературной электропечи с инертной атмосферой (аргон 99,992 об. %). Нижняя поверхность диска облучалась коротким лазерным импульсом (1,064 мкм) от Nd: YAG лазера с длительностью 0,8 мс и энергией до 10 Дж. Изменение температуры верхней поверхности регистрировалось ИК-детектором, который охлаждался жидким азотом. Коэффициент температуропроводности a рассчитывался по термограмме разогрева с учетом тепловых потерь по модели [3]. Вводилась поправка на конечную длительность лазерного импульса и его реальную форму. Общая погрешность определения коэффициента температуропроводности (2% при 20°C и 4% при 1000°C) была оценена по результатам измерений a молибдена и стандартных образцов инконеля и пирокерама.

Эксперименты с расплавами свинца и эвтектического сплава висмут-свинец на LFA-427 проводились с использованием измерительных ячеек из тантала и нержавеющей стали марки 12X18Н10Т. Обработка экспериментальных данных осуществлялась по трехслойной модели: «тигель – расплав – крышка» на основе разработанного нами пакета программ. При обработке плотность (ρ), удельная теплоемкость (C_p) исследуемого расплава и материала ячейки считались заданными, температуропроводность ячейки бралась по результатам наших измерений на образцах из того же материала, из которого были изготовлены сами ячейки.

Удельная теплоемкость сталей ЭК-181 и ЧС-139 была измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-404 F1 в интервале температур 40 – 1000°C со скоростью нагрева 20°C /мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Для экспериментов брались навески массами около 100 мг. Использовались платиновые тигли с корундовыми вкладышами и держатель из платинеля. Калибровка калориметра проводилась по образцу нержавеющей стали 12X18H10T массой 174 мг. За один нагрев (охлаждение) регистрировалось около 9,5 тысяч экспериментальных точек. Калориметр проверялся в опытах с платиной высокой чистоты. Измерения показали, что отличие экспериментальных и справочных данных во всем интервале измерений не превышает 3%.

Плотность сталей при комнатной температуре определялась по измерениям массы навески и его геометрических размеров. Температурная зависимость $\rho(T)$ находилась по данным при 20°C и результатам измерений относительного удлинения [4].

На рис.1 приведены типичные результаты измерений теплофизических свойств стали ЭК-181. Как видно из этого рисунка в циклах нагрева-охлаждения наблюдался сильный гистерезис свойств, который связан со взаимным превращением структур мартенсита (M) и аустенита (A) в стали. Аналогичные результаты были получены для стали ЧС-139.

Глубокий минимум на температурной зависимости $\alpha(T)$ связан с протеканием в мартенсите магнитного фазового превращения (см. рис. 1). Положение минимума (температура Кюри) составило: $T_C = 730 \pm 5^\circ\text{C}$, что в пределах погрешности измерений совпадает с температурой Кюри для сплава Fe-Cr с содержанием хрома 12 масс. % [5]. Точка Кюри также четко проявляется на температурной зависимости удельной теплоемкости $C_P(T)$, где температура максимума первого пика равна $T_C = 724 \pm 3^\circ\text{C}$. Второй пик на теплоемкости связан с переходом мартенситной фазы в аустенит, поэтому выше температуры начала подъема $C_P(T)$ теплоемкость принимает эффективное значение, которое отражает собственную теплоемкость фазы и теплоту фазового превращения. По этой причине она может зависеть от скорости нагрева, термической истории и других трудноучитываемых факторов. Резкое возрастание $C_P(T)$ ниже T_{AM} обусловлено обратным фазовым переходом аустенита в мартенсит.

Выше точки Кюри стали, при $T_{MA} = 797 \pm 5^\circ\text{C}$, можно заметить небольшой скачок температуропроводности. При этой температуре мартенсит начинает переходить в аустенит, т.е. твердый раствор внедрения углерода в γ -железе. Образование зерен аустенита продолжается вплоть до 900°C, после чего кривые нагрева и охлаждения α совпадают, что свидетельствует о завершении фазового превращения.

Парамагнитная аустенитная фаза при понижении температуры переохлаждается до $T_{AM} = 347 \pm 5^\circ\text{C}$, где начинает переходить в ферромагнитный мартенсит, что обуславливает появления второго излома на кривой $\alpha(T)$ (см. рис. 1).

Коэффициент теплопроводности (λ) исследуемых материалов рассчитывался по результатам измерений температуропроводности, плотности и удельной теплоемкости с использованием известного соотношения (для расплавов брались литературные данные по ρ и C_P):

$$\lambda = \alpha \rho C_P.$$

На рис.2 представлено сопоставление результатов наших измерений теплопроводности жидкого свинца с известными литературными данными. Видно, что вблизи от точки плавления данные большинства работ хорошо согласуются друг с другом, однако с увеличением температуры расхождения существенно возрастают, достигая 50%, причем измерений разных авторов расходятся как количественно, так и качественно – разные знаки производной по температуре. Причины такого положения объясняются сложностью проведения экспериментов и методическими погрешностями, в особенности, при высоких

температурах. Наши данные охватывают широкий температурный диапазон от точки плавления свинца до 1000°C с общей погрешностью измерения 5 – 7%.

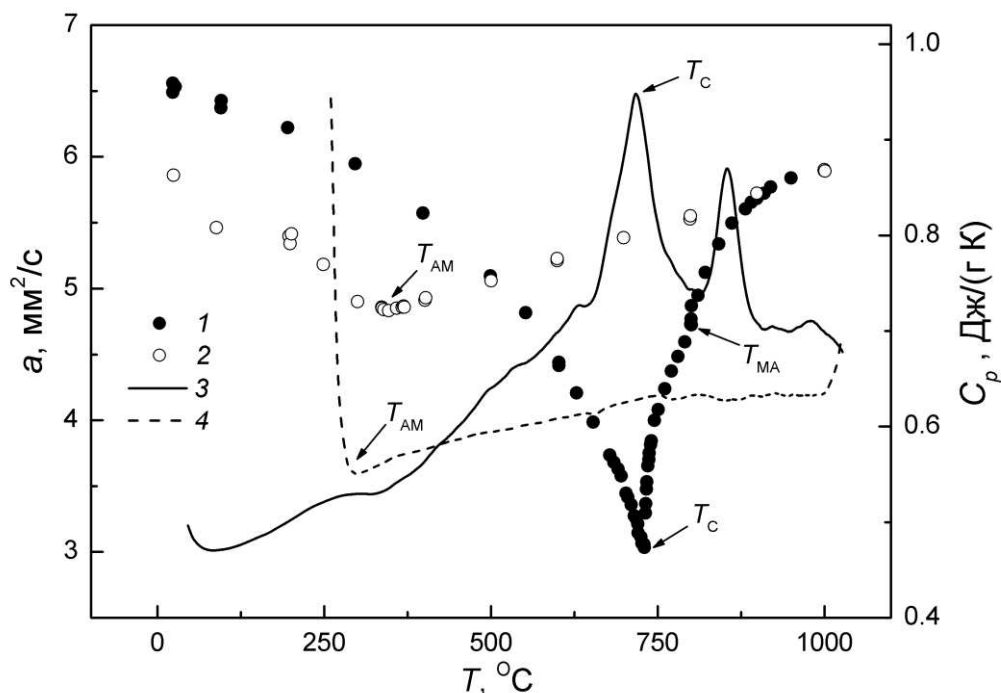


Рис.1. Экспериментальные данные по температурным зависимостям коэффициента температуропроводности (1, 2) и удельной теплоемкости (3, 4) стали ЭК-181. 1, 3 – нагревы образцов, 2, 4 – охлаждения.

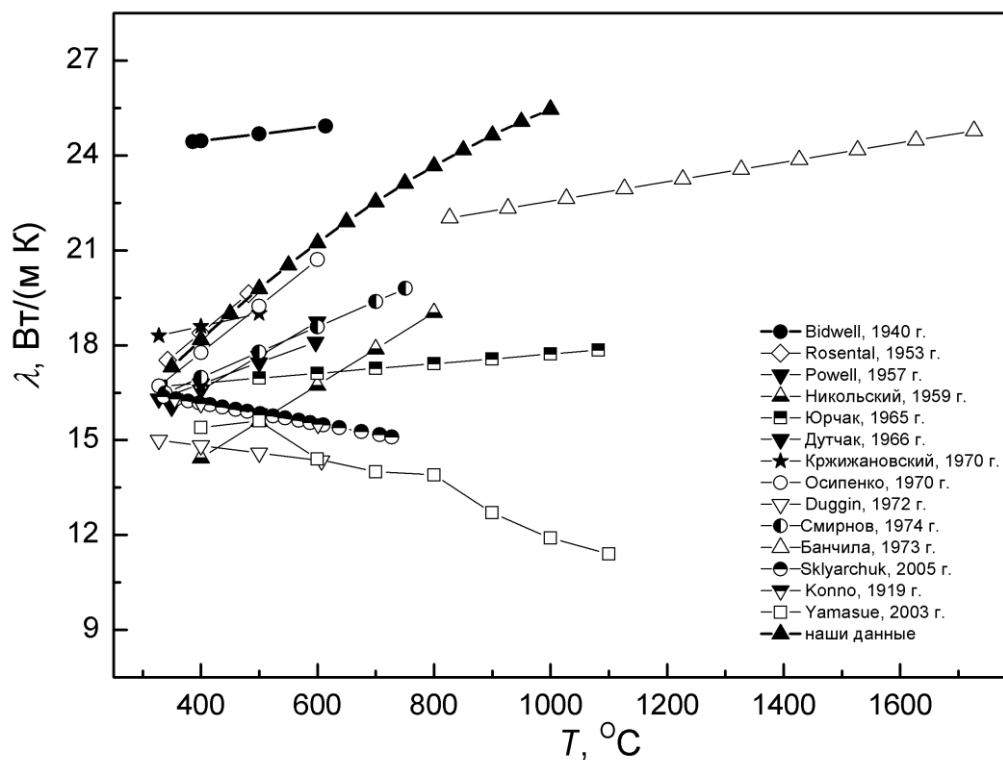


Рис.2. Коэффициент теплопроводности жидкого свинца

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 25.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Шкабура *РОСЭНЕРГОАТОМ*. **12** (2009) 6.
2. С.В. Станкус, И.В. Савченко, А.В. Багинский, О. И. Верб, А.М. Прокопьев, Р.А. Хайрулин. *Теплофизика высоких температур*. **46** (2008) 1.
3. J.A. Sore, G.W. Lehman. *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1909.
4. Ю.М. Козловский, С.В. Станкус, О.С. Яцук, А.Ш. Агажанов, С.Г. Комаров, И.С. Ануфриев *Теплофизика и аэромеханика*. **21** (2014) 101.
5. Н.П. Лякишева *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, Т. 2. Машиностроение, Москва, 1997.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НЕПОРИСТЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССАХ ПЕРВАПАРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Анашкин И.П., Клинов А.В.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Российская Федерация, 420015, Казань, ул.К. Маркса 68.*

E-mail: anashkin.ivan@gmail.com

Первапарация является одним из перспективных процессов разделения жидких смесей. В ходе данного процесса компоненты жидкого потока проникают через мембрану и испаряются в паровую фазу, со стороны которой поддерживается вакуум или осуществляется продувка инертным газом.

Успех промышленного использования мембранных процессов связан с подбором и синтезом молекулярного строения и макроструктуры мембран, обладающих необходимыми характеристиками. Для описания процессов разделения с использованием мембран разработано множество математических моделей. Однако все они не позволяют предсказывать разделительную способность мембраны по отношению к конкретной смеси, без проведения экспериментальных исследований. Поэтому для предсказательного моделирования характеристик мембранного разделения перспективным представляется использование молекулярно-статистических методов, которые, исходя из молекулярной структуры мембраны и разделяемых веществ, позволяют определять технологические характеристики, такие как селективность, величины потоков компонентов и др., необходимые для расчета и проектирования аппаратов мембранного разделения.

Наибольшее распространение получил метод контрольных объемов (dual control volume grand canonical molecular dynamic). Суть алгоритма заключается в разбиении моделируемой ячейки на зоны: исходной смеси, мембраны и зоны пермеата. В зоне исходной смеси и пермеата выделяются контрольные объемы в которых поддерживается постоянство химического потенциала. Данный метод нашел применение как для исследования диффузии в непористых мембранах, так и в порах различной формы.

Метод двойного объема широко применяется для моделирования процесса газоразделения, и лишь небольшое количество работ посвящено моделированию жидкой фазы. Причиной является сложность достижения высоких плотностей в контрольных объемах. Поэтому в данной работе для моделирования первапарации был модифицирован метод контрольных объемов.

В отличие от оригинального метода в разработанной модификации в контрольном объеме поддерживается постоянство плотности и концентрации жидкой смеси, а в другом поддерживается постоянство плотности (давления) паровой фазы. В процессе молекулярно-динамического моделирования молекулы переходят через неподвижную мембрану из одного контрольного объема в другой. Молекулы, попавшие в контрольный объем области пермеата, удаляются из ячейки, тем самым поддерживается необходимый вакуум. Для поддержания заданной концентрации и плотности в контрольном объеме исходной жидкой смеси через определенные промежутки времени проводится процедура добавления молекул. Координаты добавляемых молекул выбираются случайно, при этом возможны ситуации перекрытия молекул и возникновение силы отталкивания огромной величины, которые приводят к некорректным дальнейшим шагам моделирования. Для устранения данного недостатка добавление молекулы проводилось только при выполнении условия: $\Delta U < U_{\max}$, где ΔU – разница энергии системы до и после добавления молекулы, U_{\max} – максимальное значение энергии, определяемое заданной плотностью.

Кроме того, после добавления молекул проводился расчет траекторий с использованием интегратора с ограниченным максимальным перемещением. В данной работе проводилось 100 тыс. итераций добавления молекул. Если выбранное значение U_{\max} не позволяет добиться требуемой плотности, его значение увеличивалось, и цикл итераций проводился заново.

Разработанный метод использовался для моделирования процесса перапарации смеси этанол-вода на мембране из гибридного оксида кремния. Для описания межмолекулярного взаимодействия этанола использовалась четырехцентровая модель из работы [1]. Для описания межмолекулярного взаимодействия воды использовалась модель TIP4P2005. Данные модели показывают высокую точность описания свойств чистых веществ и смеси.

Процесс перапарации смеси этанол-вода проводился для селективного слоя из гибридного оксида кремния, прекурсором которого является 1,2-бис(триэтоксисилил)этан. Для моделирования структуры использовался подход, описанный в работе [2]. Метод можно разбить на следующие стадии:

- 1) получение структуры аморфного оксида кремния;
- 2) замена атомов кислорода на функциональные группы моста прекурсора;
- 3) моделирование при постоянном давлении и температуре;
- 4) моделирование при постоянном объеме и температуре.

Гибридный оксид кремния имеет неоднородную структуру с различным размером пор, с помощью данного метода было получено несколько образцов с различным диаметром пор.

Таблица Свойства образцов мембраны и результаты моделирования

Номер образца	Плотность, г/см ³	Диаметр пор, Å	Толщина мембраны, нм	Мольная доля воды в пермеате x_v	Поток этанола $j_э$, моль/(м ² с)	Поток воды $j_в$, моль/(м ² с)	Селективность α_v
1	1,7148	3,1	2,394	-	0	0	-
2	1,5227	4,5	2,488	0,224	29,07	8,39	5,5
3	1,4394	5,3	2,588	0,249	374,65	124,25	6,3

Свойства полученных образцов и результаты моделирования представлены в таблице. Образец 1 непроницаем для молекул воды и этанола. Образцы 2 и 3 имеют селективность по воде и позволяют производить разделение смеси этанол-вода. Изменение размера пор с 4,5 Å до 5,3 Å увеличивает поток компонентов более чем в 10 раз. Представленные расчеты проведены для толщины селективного слоя $\approx 2,5$ нм. Существующие технологии позволяют получать селективный слой толщиной 200-400 нм. Принимая коэффициент диффузии постоянным и используя закон Фика, результаты моделирования были пересчитаны на

толщину 200 нм. Суммарные потоки составили 66,5 и 907,2 кг/(м²ч) для образца 2 и 3 соответственно.

Результаты проведенного моделирования показали, что исследуемые проницаемые образцы обладают явно выраженной селективностью по воде, однако рассчитанные значения селективности ниже полученных в эксперименте. Расхождение можно объяснить недостаточной толщиной селективного слоя мембраны, используемого при моделировании. Из литературных данных известно, что для процесса первапорации при уменьшении толщины мембраны селективность снижалась.

По имеющимся экспериментальным данным суммарная величина потока при разделении смеси этанол-вода на подобных мембранах колеблется в пределах 1,5-2 кг/(м²ч). Исходя рассчитанных зависимостей и предположения, что вся поверхность мембраны участвует в переносе массы, средний диаметр пор в таких мембранах должен быть 3,5 Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Schnabel, J. Vrabec, and H. Hasse, *Fluid Phase Equilibria* **233** (2005) 134.
2. K.-S. Chang, T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, and K.-L. Tung, *J. Membr. Sci.* **381** (2011) 90.

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В ПЛАЗМЕ ТИТАНА И ЦИНКА

Апфельбаум Е. М.

ОИВТ РАН, Россия, Москва 125412, Ижорская 13 стр. 2.

E-mail: apfel_e@mail.ru

Изучение электронных коэффициентов переноса (электропроводности, теплопроводности и термоэдс) продолжается на протяжении более чем ста лет [1]. Область высоких температур (выше ~ 5 кК) представляет особую сложность в этих исследованиях. Для металлов при сравнительно невысоких плотностях она соответствует плазменной фазе, а при плотностях порядка твёрдотельных – так называемому тёплому плотному веществу (warm dense matter в англоязычной литературе). Эксперименты в этой области фазовой диаграммы появились в последние два десятилетия, на основе электровзрыва проводников (см. [2] и ссылки в этой работе). В рамках этих измерений, однако, существует целый ряд проблем [3]. В частности температура не измеряется напрямую. Тем не менее, эти данные могут быть использованы для проверки существующих и построению новых моделей исследуемых коэффициентов.

Для изучения транспортных свойств используются несколько подходов. Формально любой металл состоит из ядер (положительно заряженных) и электронов. И идеально строгий метод должен иметь в качестве входных данных только заряд ядра, объём системы и число частиц (с очевидно подразумеваемой электронейтральностью). А далее все свойства системы должны бы получаться из решения задачи многих тел, причём квантово-механической. Очевидно, что этот идеал в данный момент недостижим из-за этой самой задачи многих тел. Тем не менее, существуют так называемые первопринципные методы (*ab initio*), которые рассматривают металл, именно, как совокупность электронов и ионов. Задача многих тел в них решается в некотором приближении. К таким методам относятся методы квантовой молекулярной динамики (QMD), квантового Монте-Карло (QMC) и другие [2]. Этот подход, хотя и является наиболее точным, тем не менее, обладает рядом недостатков (см., например дискуссию в [4]).

Другие подходы заключаются в использовании модели среднего атома. Т. е. вещество предполагается состоящим из электронейтральных ячеек (средних атомов). В центре ячейки находится опять положительное ядро с соответствующим зарядом, а вокруг него летает облако электронов. Зная плотность этих электронов можно вычислить все остальные свойства такой ячейки. Плотность же получается из метода функционала плотности, метода Хартри-Фока и других [5]. Это, однако, даёт свойства только электронной компоненты. Что бы вычислить свойства всего вещества нужно ещё задать каким-то образом и свойства ионной компоненты. Так что здесь тоже имеются свои ограничения.

Оба упомянутых выше подхода хорошо работают в области плотных сред (жидкость и кристалл), но при понижении и переходе к газам у них возникают дополнительные проблемы (см. [6]). Поэтому в области плазмы при сравнительно низких плотностях традиционно используется другой подход. Будем считать, что плазма металла состоит из смеси атомов, положительных ионов и свободных электронов. Очевидно, такое рассмотрение является достаточно строгим, если мы точно знаем, как определяется атом или ион (не голое положительное ядро). А это можно сделать только при относительно низких плотностях. Если нам по-прежнему заданы температура и плотность системы в целом, то дополнительно нам нужно знать химический состав такой смеси, т.е. концентрации атомов, ионов, электронов и т. д. Эти величины можно определить из так называемой обобщённой химической модели [1,6,7]. Эта модель построена на минимизации выражения для свободной энергии по искомым концентрациям частиц. Первоначально такой подход в плазме был применён Саха для идеального полностью ионизованного атомарного водорода. Далее этот метод был распространён и на другие вещества, включая смеси, и обобщён путём учёта межчастичного взаимодействия [1]. Детали нашего варианта обобщённой химической модели представлены в [6, 7].

Далее для расчёта электронных транспортных коэффициентов разреженной смеси можно использовать так называемое приближение времени релаксации (τ -приближение). Хотя изначально оно было обосновано в рамках классического уравнения Больцмана для функции распределения электронов по скоростям [8], область его применимости оказалась значительно шире, чем разреженные газы. Например, нами была предложена соответствующая модель в рамках τ -приближения. Эта модель успешно применялась к плазме благородных металлов (Au, Ag, Cu) [6] и полупроводников (B, Si) [7]. Все основные соотношения этого подхода. Основные её соотношения и подробные детали можно найти в цитированных выше работах.

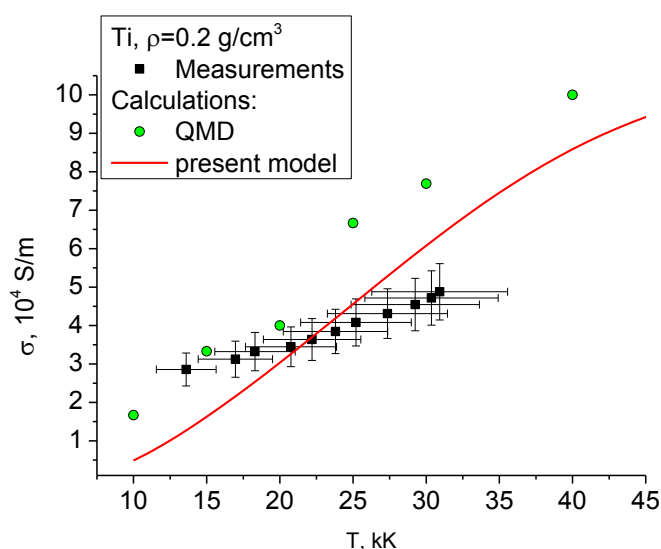


Рис.1 Электропроводность титана на изохоре серебра 0.2 г/см³. Эксперимент и расчёт QMB – данные [2], сплошная линия – наш расчёт

В данном исследовании, мы использовали нашу модель для расчёта электронных транспортных коэффициентов в плазме титана и цинка. На рисунке 1. представлены данные наших расчётов электропроводности на изотерме титана при плотности 0.2 г/см^3 . Плотность титана при нормальных условиях 4.54 г/см^3 . Мы использовали для сравнения данные измерений и расчётов из [2]. Электропроводности, представленная на этом рисунке, показывают, что наша модель находится в хорошем согласии с экспериментом и описывает его даже лучше, чем QMD подход, использованный в [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Грязнов, И. Л. Иосилевский, Э. Е. Сон и др. *Теплофизические свойства рабочих сред газофазного ядерного реактора*. М.: «Энергоатомиздат», 1980.
2. J. Clerouin et al. *Phys. Plasmas* **19** (2012) 082702.
3. V. N. Korobenko, A. D. Rakhel. *Phys Rev. B* **85** (2012) 014208.
4. M. Palumbo et. al. *J. Phys. Cond. Matt.* **26** (2014) 335401.
5. А. Ф. Никифоров, В. Г. Новиков, В. Б. Уваров Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния. М.: «Физматлит», 2000.
6. E. M. Apfelbaum. *Phys. Rev. E* **84** (2011) 066403.
7. E. M. Apfelbaum. *Contrib. Plasma Phys.* **53** (2013) 371.
8. Е. М. Лившиц, М., Л. П. Пятаевский. *Курс теоретической физики. Том X: Физическая Кинетика*. Москва: «Наука», 1979.

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Fe-B-Si

Шишмарин А.И., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.

Физико-технический институт, Россия, 426000 Ижевск, Кирова 132.

E-mail: shishg@mail.ru

Вязкость является важным физико-химическим свойством металлических расплавов и одним из основных технологических параметров в металлургических процессах с их участием. Поскольку промышленные сплавы являются многокомпонентными, исследование их вязкости, особенно при высоких температурах, с варьированием состава сплава затруднительно. В связи с этим для расчета вязкости используют различные модели (например, [1]). Однако построение моделей и проверка их адекватности невозможны без получения надежных данных по вязкости модельных сплавов. Применительно к расплавам аморфообразующей системы Fe-Si-B измерение температурных и концентрационных зависимостей вязкости имеет принципиальный характер, так как, с одной стороны, вязкость оказывает существенное влияние на стеклообразующую способность расплавов [2], а с другой позволяет провести анализ межатомных взаимодействий в них [3].

В данной работе обобщены результаты исследований кинематической вязкости жидких тернарных сплавов Fe-B-Si с содержанием железа 70 ат.% и более. Представленные экспериментальные данные частично опубликованы в работах [4,5].

Вязкость расплавов определяли методом затухающих крутильных колебаний цилиндрического тигля с расплавом на автоматизированной установке [6]. Измерения проводили в атмосфере очищенного гелия в цилиндрических тиглях из Al_2O_3 . Чтобы исключить неконтролируемое влияние на процесс измерения оксидной пленки, образующейся на поверхности сплава [7], в тигель поверх образца помещали крышку. Крышка в ходе эксперимента плотно прилегала к верхней границе расплава и двигалась

вместе с ним при совершении крутильных колебаний, т. е. являлась второй торцевой поверхностью. Общая относительная погрешность измерения вязкости не превышала 4 % при погрешности в единичном эксперименте 2 %.

Типичные температурные зависимости вязкости исследованных тернарных жидких сплавов Fe-Si-B приведены на рис. 1. При этом температурные зависимости вязкости расплавов Fe-B-Si с содержанием бора до 20 ат.%, полученные в режимах нагрева и последующего охлаждения, совпадают (гистерезис вязкости отсутствует) и удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса. На политермах вязкости жидких сплавов Fe-B-Si с содержанием бора более 20 ат.% в режиме нагрева наблюдается резкое изменение вязкости вблизи определенных температур и в ряде случаев гистерезис вязкости при последующем охлаждении.

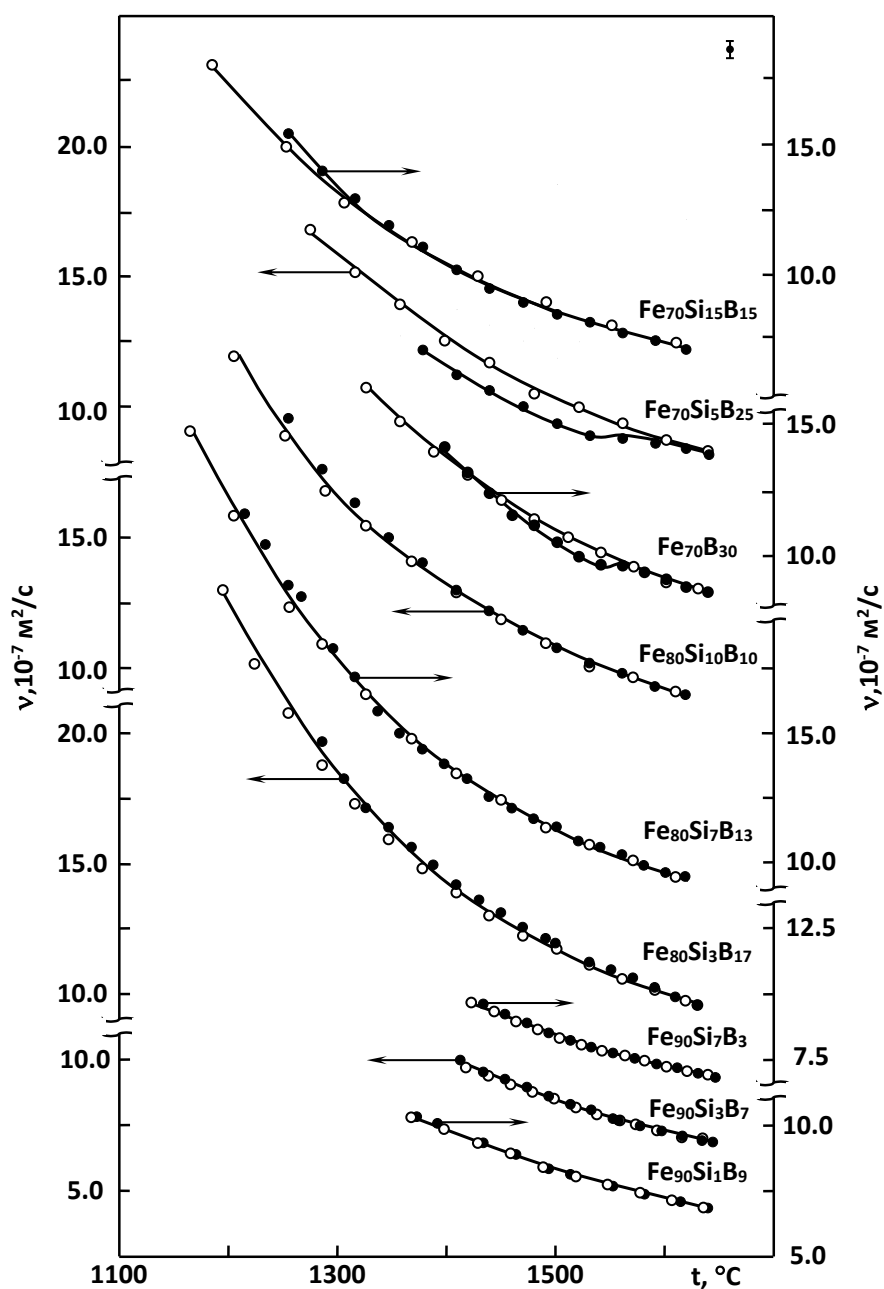


Рис. 1. Типичные температурные зависимости вязкости расплавов системы Fe-Si-B: нагрев (●), охлаждение (○)

По температурным зависимостям были определены значения вязкости расплавов при фиксированных температурах и построены концентрационные зависимости вязкости квазибинарных систем $Fe_{70}Si_{30}-Fe_{70}B_{30}$, $Fe_{80}Si_{20}-Fe_{80}B_{20}$ и $Fe_{90}Si_{10}-Fe_{90}B_{10}$ (рис. 2). Из рисунка видно, что значения вязкости расплавов квазибинарных систем $Fe_{70}Si_{30}-Fe_{70}B_{30}$ и $Fe_{80}Si_{20}-Fe_{80}B_{20}$ при замене атомов кремния атомами бора монотонно возрастают.

На концентрационных зависимостях вязкости квазибинарной системы $Fe_{90}Si_{10}-Fe_{90}B_{10}$ при замене в расплавах атомов кремния атомами бора значения вязкости в пределах погрешности эксперимента не изменяются.

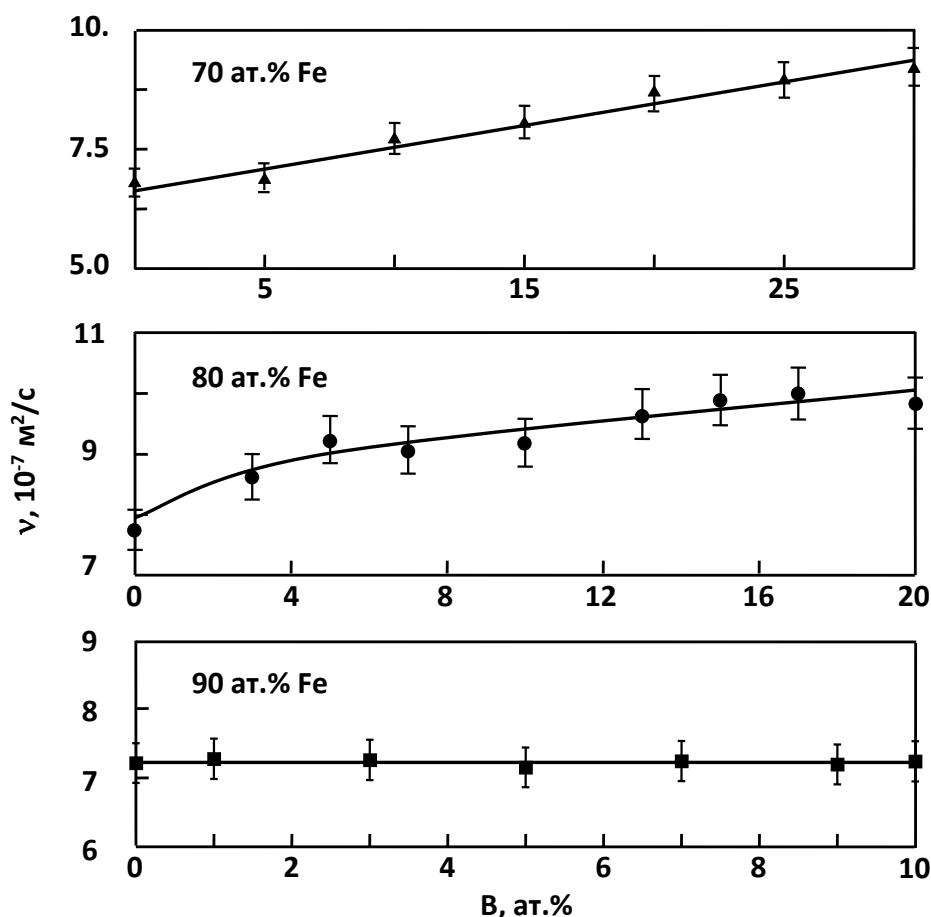


Рис. 2. Концентрационные зависимости вязкости расплавов квазибинарных систем $Fe_{70}Si_{30}-Fe_{70}B_{30}$ [4] (\blacktriangle), $Fe_{80}Si_{20}-Fe_{80}B_{20}$ [4,5] (\bullet) и $Fe_{90}Si_{10}-Fe_{90}B_{10}$ (\blacksquare) при температуре 1600°C

Имеющиеся данные о структуре жидких сплавов системы Fe-B-Si, полученные методами рентгенодифракционного анализа [8] и молекулярной динамики [9,10], свидетельствуют об их микронеоднородном строении с образованием атомных микрогруппировок различного химического состава, в частности, микрогруппировок, состоящих из атомов железа и бора и микрогруппировок из атомов железа и кремния. При этом в [9] показано, что для атомов Si и B наблюдается тенденция к взаимному отталкиванию, т. е. атомы Si и B имеют в ближайшем окружении только атомы Fe и не образуют связей Si-B. Опираясь на отсутствие особенностей на концентрационных зависимостях вязкости квазибинарных систем FeSi-FeB и результаты исследования структуры [8-10], можно полагать, что в расплавах системы Fe-B-Si сохраняются микрогруппировки, существующие в этих интервалах концентраций в жидких сплавах Fe-B и Fe-Si [11]. Изменение концентрации бора и кремния при фиксированном содержании железа сопровождается изменением объемной доли микрогруппировок каждого типа.

Резкие изменения значений на политермах вязкости жидких сплавов Fe-B-Si с содержанием бора более 20 %, по-видимому, обусловлены структурным превращением в расплаве (изменением типа ближнего упорядочения), подобным тому, что ранее наблюдалось для жидких сплавов Fe-B [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Dragana Živcović. Metall. Mater. Trans. В **39В** (2008) 395.
2. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы*. Металлургия, Москва, 1987.
3. V.V. Konashkov, V.S. Tsepelev, V.Ya. Belozarov, and Yu.N. Starodubtsev. Steel in Translation **42** (2012) 679.
4. A.L. Bel'tyukov, V.I. Lad'yanov, A.I. Shishmarin, S.G. Menshikova. J. Non-Cryst. Solids **401** (2014) 245.
5. А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов, А.И. Шишмарин. Расплавы № 3 (2012) 30.
6. A.L. Bel'tyukov, V.I. Lad'yanov. Instrum. Exp. Tech. **51** (2008) 304.
7. Н.В. Олянина, А.Л. Бельтюков, О.Ю. Гончаров, В.И. Ладьянов. Расплавы №2 (2012) 83.
8. О.И. Слуховский, Т.М. Христенко и др. Металлофизика и новейшие технологии **30** (2008) 971.
9. J.Y. Qin, T.K. Gu, L. Yang, X.F. Bian. Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 201909-1.
10. B.S. Dong, S.X. Zhou, J.Y. Qin, S.P. Pan, Z.B. Li. Progress in Natural Science: Mater. Inter. **23** (2013) 216.
11. Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин, В.Л. Лисин, В.М. Денисов, С.В. Качин. *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*. УрО РАН, Екатеринбург, 2003.
12. В.И. Ладьянов, А.Л. Бельтюков, А.И. Шишмарин. Расплавы **4** (2005) 34.

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И КОБАЛЬТОМ

Бельтюков А.Л.¹, Меньшикова С.Г.¹, Ладьянов В.И.¹, Корепанов А.Ю.²

¹Физико-технический институт УрО РАН, Россия, г. Ижевск, ул. Кирова, 132.

²Удмуртский государственный университет, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
E-mail: albeltyukov@mail.ru

Сплавы Al-Co и Al-Fe относятся к системам с сильным взаимодействием компонентов и в жидком состоянии имеют микронеоднородное строение с образованием атомных кластеров типа интерметаллических соединений (например, [1,2]). Дополнительный интерес представляют сплавы этих систем в области богатой алюминием. Это связано с тем, что в данных системах образуются эвтектики при относительно небольших содержаниях легирующего элемента. Между тем вопрос о структуре расплавов в системах с эвтектической фазовой диаграммой остается дискуссионным и актуальным. При изучении особенностей структурного состояния жидких сплавов, часто используются косвенные методы, основанные на измерении структурно-чувствительных свойств, в частности, вязкости.

Литературные данные по вязкости расплавов систем Al-Fe и Al-Co в области, богатой алюминием, малочисленны и противоречивы. В частности, в работах [3,4] получены монотонные температурные зависимости вязкости расплавов содержащих менее 2.5 ат.% Fe. Однако в работе [5] обнаружены резкие изменения значений вязкости расплавов содержащих до 1.5 ат.% Fe при их нагреве. Кроме этого на температурных зависимостях вязкости расплавов заэвтектических составов (от 1.5 до 4 ат.% Fe) ранее обнаружены особенности в

виде продолжительного роста значений при увеличении температуры вблизи ликвидуса [6] и гистерезис политерм, полученных при нагреве и последующем охлаждении [6,7].

Исследования политерм вязкости расплавов Al-Co с малым содержанием кобальта (от 0.1 до 5 ат.%) проведены в работе [8]. При этом были зафиксированы гистерезис политерм нагрева и охлаждения доэвтектических жидких сплавов и изломы на температурных зависимостях вязкости заэвтектических расплавов, содержащих 1 и 2.5 ат.% Co, вблизи температуры плавления интерметаллида Al_2Co_9 (~945°C).

В настоящей работе приведены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей кинематической вязкости расплавов бинарных систем Al-Co и Al-Fe с малым содержанием Co и Fe.

Образцы для исследований получены сплавлением алюминия марки А999 и $Al_{90}Co_{10}$ или $Al_{90}Fe_{10}$ в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1100°C и изотермической выдержке не менее 1 часа. Лигатуры получены сплавлением металлов в печи сопротивления при остаточном давлении 10^{-2} Па и температуре 1670°C в течение 30 мин. Исходными компонентами служили элементы с содержанием основного металла: алюминий – 99.999, кобальт - 99.9 и железо – 99.98 масс. %.

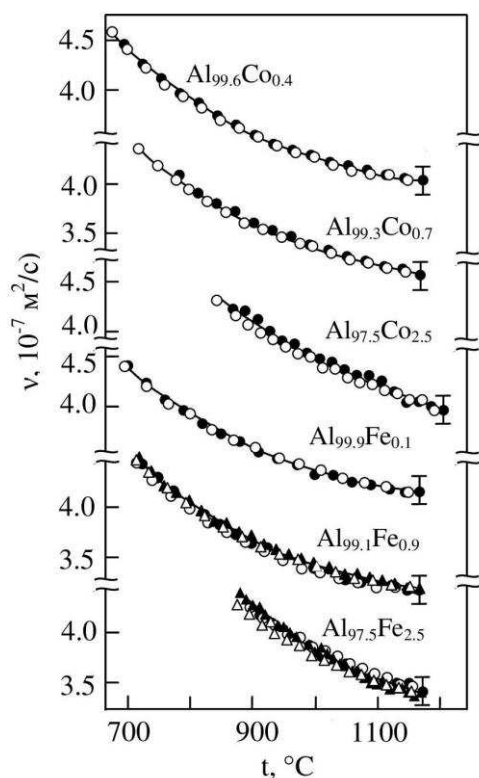


Рис. 1. Типичные температурные зависимости вязкости расплавов Al-Co и Al-Fe

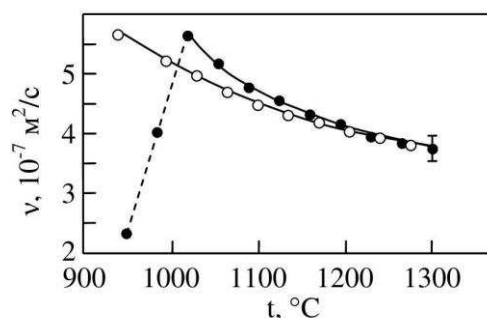


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости расплава $Al_{93.5}Fe_{6.5}$

Измерения вязкости проводили на автоматизированной установке [9] методом крутильных колебаний. Температурные зависимости вязкости получали в режимах нагрева и последующего охлаждения после изотермических выдержек на каждой температуре не менее 10 минут. Измерения проводили в защитной атмосфере гелия в цилиндрических тиглях из Al_2O_3 с крышкой на верхней границе расплава (внутри тигля). Крышка в ходе измерений выполняла роль второй торцевой поверхности трения. Она плотно прилегала к верхней границе расплава и двигалась вместе с тиглем при его вращении относительно вертикальной оси. Методики расчета вязкости и погрешности её измерения подробно изложены в работе [9]. Общая относительная погрешность измерения вязкости не превышает 4% при погрешности в единичном эксперименте 2%.

Политермы вязкости всех исследованных жидких сплавов системы Al-Co и расплавов Al-Fe с содержанием железа менее 3 %, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают (гистерезис отсутствует) (рис.1). Значения вязкости этих жидких сплавов при нагреве монотонно уменьшаются.

На температурных зависимостях вязкости расплавов с содержанием железа от 3.5 до 6.5 % наблюдается интенсивный рост значений при нагреве вблизи температуры ликвидуса и гистерезис политерм, полученных при нагреве и последующем охлаждении (рис.2). Рост значений вязкости на политермах вблизи температуры ликвидуса является следствием изменения соотношения количества жидкой и твердой фаз в исследуемом сплаве при его плавлении.

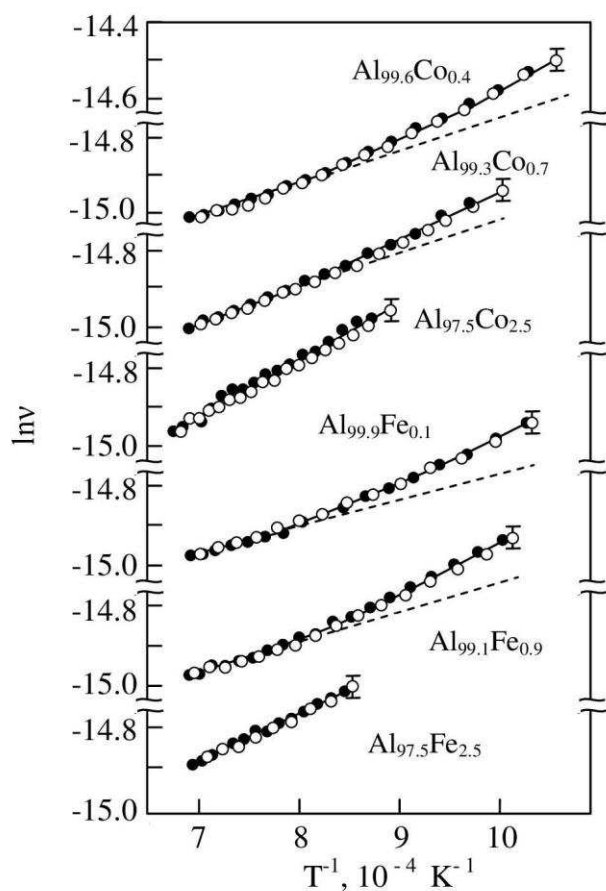


Рис. 3. Типичные зависимости логарифма вязкости расплавов от обратной температуры

При анализе температурных зависимостей вязкости была проведена их аппроксимация уравнением Аррениуса. Для жидких сплавов обеих исследованных систем в области малых содержаний легирующего элемента (до 1.5 %) наблюдается отклонение температурной зависимости вязкости от уравнения Аррениуса. Политермы вязкости расплавов с содержанием кобальта более 1.5 % и железа 2.5 % описываются уравнением Аррениуса во всем исследованном интервале температур. Для расплавов с содержанием железа от 3.5 до 6.5 % уравнением Аррениуса описываются температурные зависимости вязкости, полученные в режиме охлаждения.

Отклонение температурных зависимостей вязкости от уравнения Аррениуса для расплавов на основе Al с малым содержанием легирующего элемента, по-видимому, обусловлено структурным превращением в жидком алюминии. На возможность такого превращения в жидком алюминии указывают данные рентгеноструктурного анализа [1].

Постепенное уменьшение эффекта отклонения температурной зависимости вязкости от уравнения Аррениуса до полного исчезновения при содержании легирующего элемента (ЛЭ) ~ 1.5 % можно объяснить уменьшением объемной доли расплава с ближним упорядочением характерным для чистого жидкого алюминия. Поскольку силы связи между атомами Al и ЛЭ выше, чем между атомами Al и Al, можно предполагать, что в расплаве при малых концентрациях ЛЭ образуются кластеры, состоящие из атома ЛЭ и окружающих его атомов Al (кластер Al(ЛЭ)). При увеличении содержания ЛЭ происходит увеличение количества

кластеров Al(LЭ) и уменьшение объемной доли расплава с ближним упорядочением характерным собственно для жидкого алюминия.

Гистерезис температурных зависимостей вязкости расплавов, содержащих от 3 до 6.5 % железа, указывает на необратимое изменение их структуры при нагреве и последующем охлаждении. Можно предположить, что в расплавах, содержащих более 2.5 % железа, кроме кластеров типа Al(Fe)

присутствуют более крупные атомные микрогруппировки (макрокластеры), состоящие из атомов Fe и Al, в частности, кластеры состава Al₇Fe [10]. Макрокластеры могут формироваться путем объединения кластеров типа Al(Fe) (рис. 4), после достижения определенной концентрации атомов железа в некоторой локальной области расплава. Гистерезис температурных зависимостей вязкости расплавов, по-видимому, обусловлен необратимым изменением объемной доли макрокластеров в расплаве при нагреве и последующем охлаждении. Данное предположение подтверждают результаты исследований структуры жидкого сплава Al₉₀Fe₁₀ [11], согласно которым кластеры, присутствующие в расплаве вблизи температуры ликвидуса, при нагреве расплава постепенно разрушаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы интеграционных проектов фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12И-2-2031.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин и др. *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*. УрО РАН, Екатеринбург, 2003.
2. А.С Ройк, А.В. Самсонников и др. *Журнал структурной химии* **47** (2006) 167.
3. E. Gebhardt, M. Becker, S. Dorner. *Z. Metallkunde* **44** 11 (1953) 510.
4. F. Lihl, E. Nachtigall, G. Pointner. *Metall* **18** 10 (1964) 1054.
5. В.М. Замятин, Я.А. Насыров и др. *Расплавы* **4** (1990) 99.
6. И.Г. Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин, Н.А. Ватолин. *Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов*. УрО РАН, Екатеринбург, 2005.
7. И.Г. Бродова, В.О. Есин, И.В. Поленц и др. *Расплавы*. **1** (1990) 16.
8. Е.В. Рожицина, О.А. Чикова, П.С. Попель и др. *Расплавы*. **5** (2002) 36.
9. А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов. *ПТЭ*. **2** (2008) 155.
10. Q. Jingyu, B. Xiufang et al. *J. Phys.: Condens. Matter*. **10** (1998) 1211.
11. L. Zhang, Y. Wu, X. Bian et al. *J. Non-Cryst. Solids*. **262** (2000) 169.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ В ШИРОКОЙ ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Гусейнов Г.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
367003, Россия, РД, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94.
E-mail: guseinovgg@mail.ru

Исследования пористых материалов, насыщенных флюидами вблизи фазовых переходов 2^{го} рода и критического состояния вещества необходимы: для развития теорий фазовых

переходов и критических явлений; для изучения поверхностных явлений и размерных эффектов в пористых средах; для развития сверхкритических технологий экстракции остаточной нефти из пластов [1,2].

Неисследованной при этом остается специфика поведения теплопроводности (λ) вещества в пористых средах в критической области.

Работа была проведена с целью изучения поведения теплопроводности диоксида углерода (CO_2) в пористом стекле, в широкой окрестности критической точки, выявления индивидуальных особенностей диоксида углерода внутри пор.

В качестве объектов исследования были выбраны пористые стекла, имеющие твердый каркас, взаимопроникающие и открытые поры. Пористые стекла однородны, имеют почти одинаковый размер зерен и пор, и могут быть использованы как модели различных гетерогенных сред.

Применялись пористые стекла - стеклянные фильтры ФКП-40-Пор16 ХС ГОСТ 25336-86, имеющие средний размер пор $16 \cdot 10^{-6}$ м., с пористостью 40%. Они изготовлены из химически стойкого стекла марки ХС-3 состава: SiO_2 - 71,5%; Na_2O - 14,5%; CaO - 6,5%; MgO - 2,5%; Al_2O_3 - 2,5%; B_2O_3 - 2,0%; K_2O - 0,5%.

В качестве порового флюида для исследования было выбрано чистое вещество – диоксид углерода, у которого теплопроводность достаточно хорошо изучена в широком интервале температур и давлений, включая критическую область [3-5]. Чистота полученного диоксида углерода была не ниже 99,98%.

Измерения теплопроводности пористого стекла, насыщенного CO_2 проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя при помощи устройства, погрешность которого не превышает 1,2%.

Подробности о конструкции устройства и методики определения теплопроводности приведена в работе [6].

В работе впервые приводятся результаты экспериментального исследования эффективной теплопроводности ($\lambda_{\text{эф}}$) пористого стекла, насыщенного CO_2 , в интервале температур 290-370К и давлениях от 3,432МПа до 9,800МПа – рис.1.

Из рис.1. видно, что с увеличением температуры $\lambda_{\text{эф}}$ пористого стекла, насыщенного CO_2 , в основном, растет. В интервале температур 300 - 310К происходит скачок теплопроводности, после чего монотонно растет.

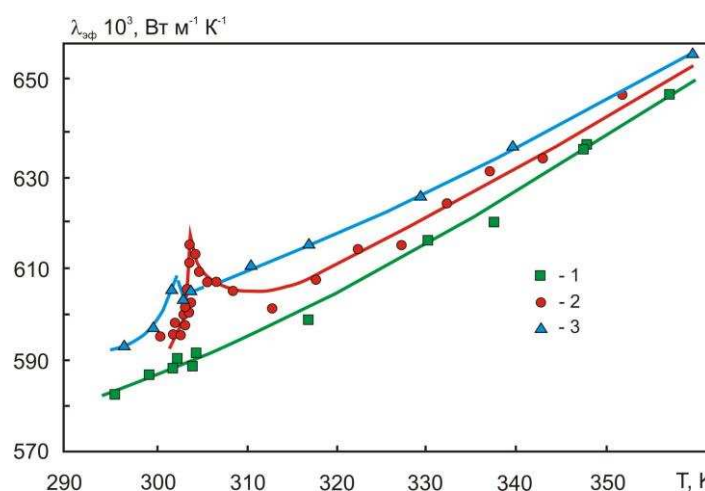


Рис. 1. Зависимость эффективной теплопроводности ($\lambda_{\text{эф}}$, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) пористого стекла, насыщенного CO_2 от температуры (Т, К) по изобарам: 1 - 3,432 МПа; 2 – 7,379 МПа; 3 – 9,800МПа

Темпы роста $\lambda_{эф}$ в зависимости от температуры, для пористого стекла, насыщенного CO_2 составляет 10,08%. В этом графике нас заинтересовала аномалия в интервале температур 300-310К. Рассматривая результаты исследования $\lambda_{эф}$, приведенной на рис.1 видим, что на изобаре 7,379МПа при температуре 303,85К наблюдается резко выраженный максимум.

Были сравнены параметры (критическая температура - T_k , критическое давление - P_k), при которых наблюдается максимум теплопроводности (λ_{max}) для CO_2 , находящегося в свободном состоянии, с максимум эффективной теплопроводности (λ_{max}) для пористого стекла, насыщенного CO_2 – рис.2.

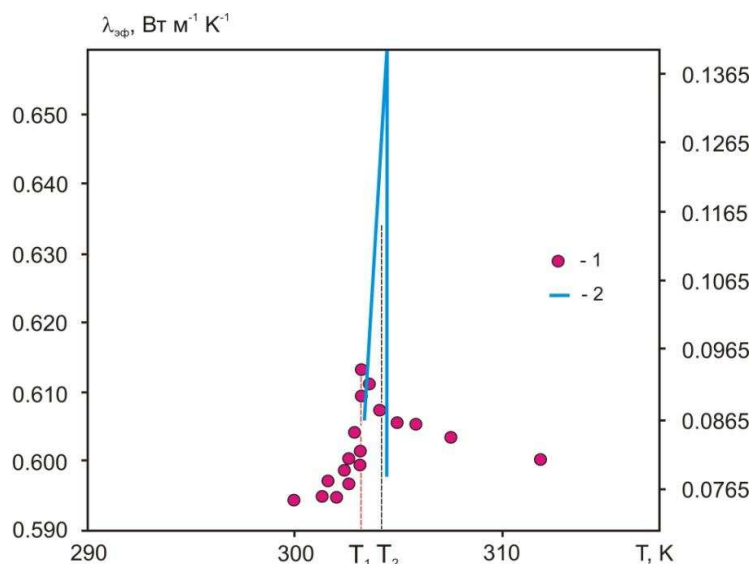


Рис.2. Зависимость эффективной теплопроводности ($\lambda_{эф}$) от температуры (T , К) по критической изобаре 7,379МПа, в окрестности критической точки (T_k): 1 - пористое стекло, насыщенная CO_2 (точки, слева) – данные автора; 2 – теплопроводность CO_2 в свободном состоянии (линия, справа), по данным [3,4]

Для этого воспользовались результатами экспериментального исследования теплопроводности для свободного CO_2 , выполненных в критической области [3,4]. Из сравнения видно, что наблюдаемый на рис.2. λ_{max} для пористого стекла, насыщенного CO_2 , попадает в область критического состояния чистого CO_2 [3-5].

Таким образом, можно констатировать факт того, что нами впервые экспериментально исследована $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного CO_2 в критической области, и обнаружен максимум теплопроводности λ_{max} .

Из рис.2, по данным [3,4] видно, что λ_{max} чистого CO_2 , находящегося в свободном состоянии, наблюдается при критическом давлении $P_k = 7,4077$ МПа и критической температуре $T_k = 304,35$ К. Критические параметры для CO_2 , установленные по изучению других физических свойств (P_k - критическое давление, $\rho_{кр}$ - критическая плотность, T_k – критическая температура), выполненные с высокой точностью [9], составляют: $P_k = 7,3773$ МПа и $T_k = 304,128$ К. Таким образом, видно (см рис.3), что T_k для CO_2 находящегося в свободном состоянии - внутри пористого стекла, наблюдается при температуре, соответственно, на $0,5^\circ$ и на $0,278^\circ$ ниже T_k , чем у чистого CO_2 , установленных соответственно [3,4] и [7].

Сравнения же амплитуд λ_{max} в критической области пористого стекла, насыщенного CO_2 (см. точки на рис.3 – левая ордината), с λ_{max} чистого CO_2 , по критической изобаре (см. сплошную линию на рис.3 – правая ордината), показывает, что амплитуда λ_{max} для чистого CO_2 в 3,2 раза больше. Из рис.2, также видно, что максимум теплопроводности (λ_{max}) для

CO₂ возрастает на 81,7% от величины значения теплопроводности основания, и этот рост наблюдается в интервале температур в 1°, в то время, как максимум эффективной теплопроводности для пористого стекла, насыщенного CO₂, возрастает по сравнению с основанием только на 4%, которое наблюдается в интервале температур в 12°.

Смещение температуры фазового перехода и уменьшение амплитуды λ_{max} в пористом стекле, насыщенном CO₂, скорее всего происходит из-за того, диоксид углерода, находящаяся внутри пор у поверхности стекла, структурируется - образуются новые фазы у поверхности в пористом стекле.

Это происходит под воздействием и влиянием поверхностного поля стекла. Скорее всего, наибольшего влияния подвергнутся слои флюида около стыков зерен стекла. Хотя доля структурированного состояния CO₂ еще очень мала по сравнению с объемной фазой CO₂, тем не менее они могут оказывать влияние и определять эффективные свойства CO₂ внутри пор стекла.

Влияние поверхностной энергии стекла на свойства CO₂ в ограниченном пространстве пор могут привести к понижению внутренней энергии CO₂, что в свою очередь приводит к смещению температуры фазового перехода (T_k) – для CO₂ внутри пор. Это факт проявления размерных эффектов. Одновременно, увеличенная поверхность пор не дает развиваться флуктуациям плотности CO₂, “гасит” амплитуду λ_{max} пористого стекла, насыщенного CO₂.

Подобные же образования, по изучению других свойств, и на других веществах были обнаружены в работе [8]. На структурирование жидкости в поверхностном слое указывается и в работе [9]. Хотя доля структурированного состояния CO₂ еще очень мала по сравнению с объемной фазой, тем не менее они могут оказывать влияние и определять объемные свойства CO₂.

Размытость температуры фазового перехода в критической области для $\lambda_{эф}$. пористого стекла, насыщенного CO₂, по нашему мнению, происходит из – за дисперсии толщины прослоек CO₂ между зернами в стекле. Кроме того, доля граничного ориентационного – упорядоченного слоя CO₂ на стыке зерен стекла увеличивается по мере продвижения от центра поры к микро пятнам касания зерен, т.к. это соответствует другому фазовому состоянию CO₂, то и фазовый переход второго рода (жидкость-газ) для CO₂ будет, происходит „постепенно” в некотором интервале температур.

Из сказанного выше можно сделать следующий вывод: находящийся внутри пористого стекла CO₂, все – таки, проявляет свои индивидуальные особенности в критической области, т.к. проявляется в виде максимума теплопроводности.

Для выяснения поведения CO₂ внутри пор, была рассчитана его λ . Выяснено, что λ для CO₂ внутри пор на 10,373% больше, чем в свободном объеме. По- видимому, это тоже связано с тем, что CO₂ внутри пор, у поверхности стекла (на определенную толщину), более структурирован, образуются двухфазные аморфно-кристаллические структуры - наноструктуры в CO₂ (с толщиной слоя в 10-1000нм), и обладает большей λ , чем в свободном объеме.

Приведенные результаты демонстрируют необычное поведение λ для CO₂ в пористом стекле, в частности, в критической области.

Полученные данные по эффективной теплопроводности пористого стекла, насыщенного CO₂ в широкой окрестности критической точки внесут определенный вклад в изучение физики фазовых переходов второго рода и критического состояния вещества, позволят оптимально проектировать установки по сверхкритической экстракции тяжелых углеводородов из земных недр.

ЛИТЕРАТУРА

1.М.А. Анисимов. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*. М.: Наука, 1987.

2. И.М. Абдулагатов, М.Г. Алишаев, Г.М. Абасов. *ТВТ*, **35** (1997) 552.
 3. L.A. Guildner. *J. Res. NBS.* **66A** (1962).
 4. A. Michels, J.V. Sengers, P.S. Van der Gulik. *Physica*, **28** (1962) 1201.
 5. J.V. Sengers. *Thermal conductivity measurements at elevated gas densities including the critical region* / Ph. D. Thesis Univ. of Amsterdam, 1962.
 6. Г.Г. Гусейнов. *Вестник ДГТУ*. **17** (2010) 29.
 7. W. Duschek, R. Kleinrahm, W. Wagner. *J. Chem. Thermodynamics*, **22** (1990) 841.
 8. Б.В. Дерягин, Ю.М. Поповский, Г.П. Силенко. *ДАН СССР*, **207** (1972) 1153.
 9. В.И. Пшеницын, А.И. Русанов. *ЖФХ*, **46** (1972) 1031.
-

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ТЕРМОДИФФУЗИЮ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Богатырев А.Ф., Макеенкова О.А., Незовитина М.А.
Филиал ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Смоленске, Россия, г. Смоленск, Энергетический проезд, д.1.
E-mail: tfs209@yandex.ru

Расчет и моделирование любого тепломассообменного процесса или аппарата требует определения характеристик переноса, вследствие чего исследование этих процессов в многокомпонентных газовых системах является актуальным направлением развития современной науки. При наличии в рабочей среде градиента температур в ней возникает процесс термодиффузии, который приводит к разделению компонентов смеси и появлению градиентов концентрации, вызывающих в свою очередь обычную диффузию. В стационарном состоянии два этих процесса уравнивают друг друга. Кроме того, явление термодиффузии имеет важную научную цель, поскольку может быть использовано для уточнения параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Большинство технологических процессов протекает в смесях, содержащих три и более компонента. Однако, несмотря на несомненный научный и практический интерес явление термодиффузии в многокомпонентных смесях слабо изучено [1]. Проведенные к настоящему времени немногочисленные экспериментальные исследования показали, что в настоящее время нет теории, которая бы однозначно описывала термодиффузию в многокомпонентных системах [2]. Отсутствие систематических экспериментальных исследований не позволяет провести корректную проверку применимости той или иной теории или метода расчета характеристик термодиффузии в многокомпонентных системах.

В данной работе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования термодиффузии в трехкомпонентных газовых смесях $H_2 - CH_4 - N_2$, $H_2 - CH_4 - CO_2$, $H_2 - N_2 - CO_2$, $CH_4 - N_2 - CO_2$, $He - N_2 - CO_2$ в зависимости от изменения концентрации одного из компонентов. Измерения были выполнены модифицированным двухколбовым методом [3] при давлении $P = 0,1$ МПа, температурах холодной и горячей областей газовой смеси $T_1 = 280$ К, $T_2 = 800$ К соответственно. Анализ смеси до и после разделения проводился одновременно весовым и интерферометрическим методами, что позволяло определить состав смеси и рассчитать разделение всех трех компонентов.

Измерения проводились следующим образом. При фиксированном отношении концентраций двух компонентов, равном 0,25, 1,00 и 4,00 исследовалась зависимость разделения от концентрации третьего. Проведено исследование следующих смесей: $H_2 - CH_4$ в зависимости от концентраций N_2 и CO_2 ; $N_2 - CO_2$ от концентраций H_2 , He и CH_4 ; $CH_4 - N_2$ от концентраций H_2 и CO_2 .

Результаты части измерений представлены на рис. 1. Здесь же приведены результаты вычислений по полуэмпирической формуле, предложенной нами ранее [4, 5] в рамках строгой кинетической теории. Как видно из рисунка, вычисленные значения разделения неплохо согласуются с экспериментом.

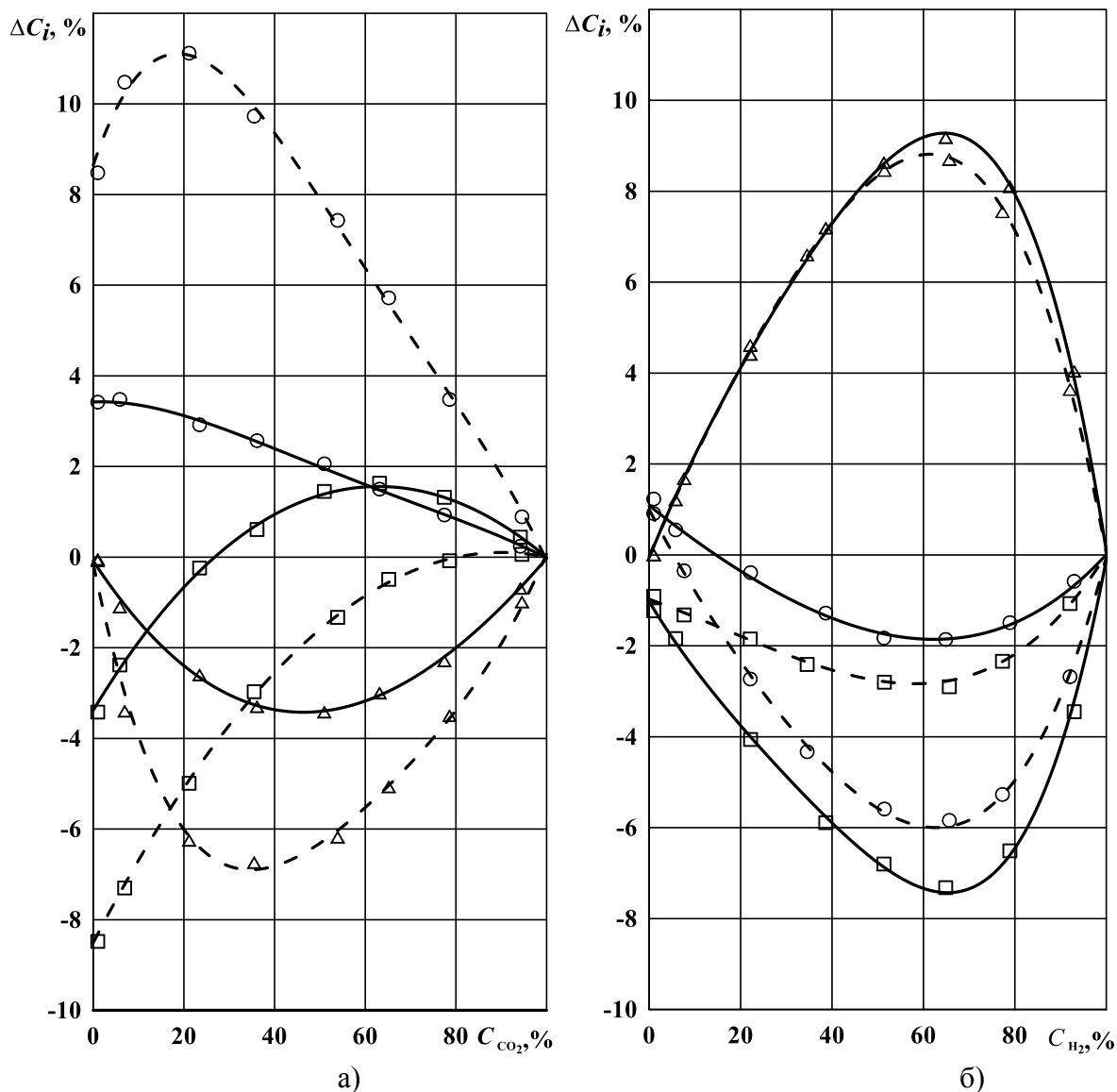


Рис.1. Зависимость термодиффузионного разделения ΔC_i в смесях разного состава $H_2 - CH_4 - CO_2$ и $N_2 - CO_2 - H_2$ от концентрации третьего компонента при $T_1 = 280$ К, $T_2 = 800$ К:

а) расчет: ———— — $C_{H_2}/C_{CH_4} = 0.25$, - - - - - — $C_{H_2}/C_{CH_4} = 4.00$;

эксперимент: \circ — ΔC_{H_2} , \square — ΔC_{CH_4} , Δ — ΔC_{CO_2} ;

б) расчет: ———— — $C_{N_2}/C_{CO_2} = 0.25$, - - - - - — $C_{N_2}/C_{CO_2} = 4.00$;

эксперимент: \circ — ΔC_{N_2} , \square — ΔC_{CO_2} , Δ — ΔC_{H_2} .

К настоящему моменту экспериментальные исследования в том или ином объеме выполнены примерно для 20 трехкомпонентных систем газов, исключая системы, содержащие изотопы. По предложенной нами формуле было рассчитано термодиффузионное разделение в 15 системах газов, для которых имелись необходимые для расчета данные. Как показали наши вычисления, в основном, отклонение

экспериментальных данных от расчетных лежит в пределах погрешности эксперимента и расчета и не превышает 10%. В целом эксперимент и расчет согласуются между собой в пределах $3 \div 6\%$.

Из приведенных рисунков следует, что в зависимости от состава бинарной смеси газов добавка третьего компонента может привести к увеличению или уменьшению разделения отдельных компонентов по сравнению с аналогичным разделением в бинарной смеси, сделать разделение одного из компонентов равным нулю, а также изменить знак разделения [6].

По полученным значениям термодиффузионного разделения нами по формуле, приведенной в работах [4, 5] были определены значения термодиффузионных постоянных α_{ij}^T в исследованных трехкомпонентных системах. На рисунках 2 и 3 приведены результаты таких вычислений. Здесь же приведены результаты расчетных значений термодиффузионных постоянных в соответствии со значениями разделения, вычисленными по полуэмпирической формуле [4, 5]. Как видно из рисунков, между ними наблюдается неплохое согласие. На рис. 2 и 3 приведены зависимости от концентрации только двух значений термодиффузионной постоянной, так как третья согласно теории Ван-дер-Волка [7] равна сумме этих двух. Как видно из рисунков, термодиффузионные постоянные в трехкомпонентных газовых смесях также сложно зависят от их состава и могут монотонно изменяться, иметь максимумы и минимумы и также менять знак на противоположный.

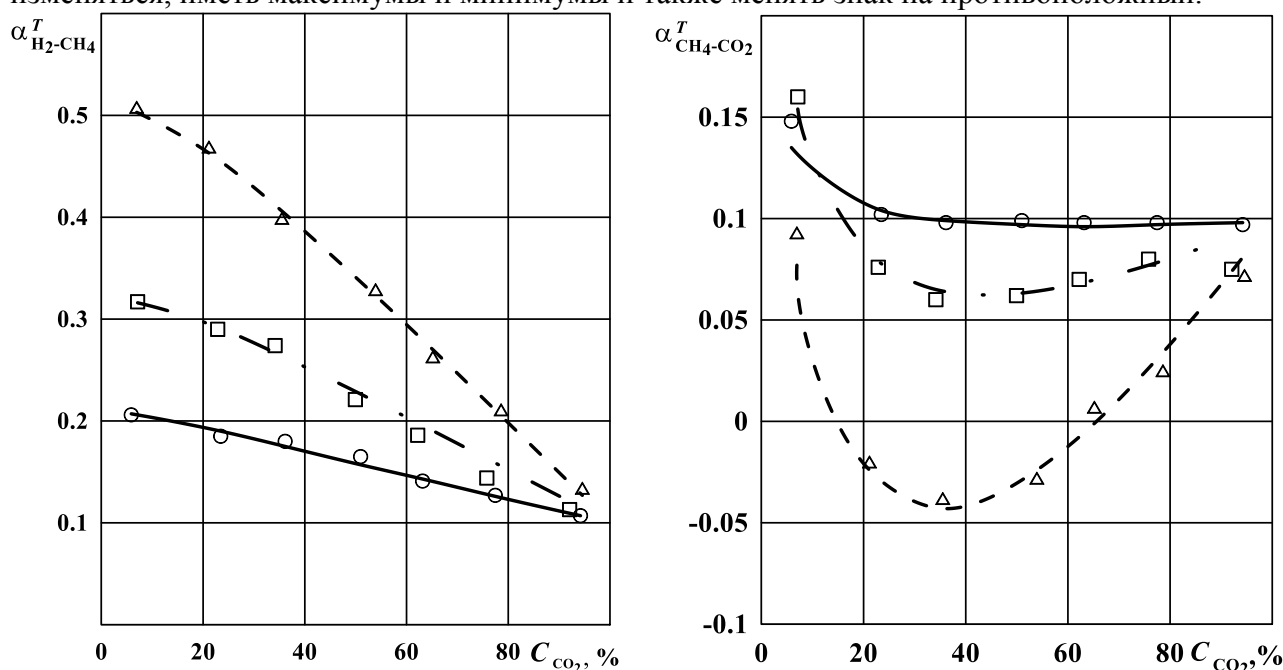


Рис.2. Зависимость термодиффузионных постоянных α_{ij}^T в трехкомпонентной газовой системе $\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{CO}_2$ от концентрации CO_2 при $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 800 \text{ K}$:

расчет: — $C_{\text{H}_2}/C_{\text{CH}_4} = 0.25$, - - - $C_{\text{H}_2}/C_{\text{CH}_4} = 1.00$, ····· $C_{\text{H}_2}/C_{\text{CH}_4} = 4.00$;

эксперимент: $\circ - C_{\text{H}_2}/C_{\text{CH}_4} = 0.25$, $\square - C_{\text{H}_2}/C_{\text{CH}_4} = 1.00$, $\Delta - C_{\text{H}_2}/C_{\text{CH}_4} = 4.00$

Проведенные нами исследования говорят о сложном характере зависимости термодиффузионных характеристик от состава газовых смесей, и в настоящее время можно говорить лишь о некоторых направлениях их изменения. В то же время проведенные эксперименты позволяют рекомендовать предложенный нами полуэмпирический метод вычисления термодиффузионных характеристик в широком диапазоне концентраций смесей газов.

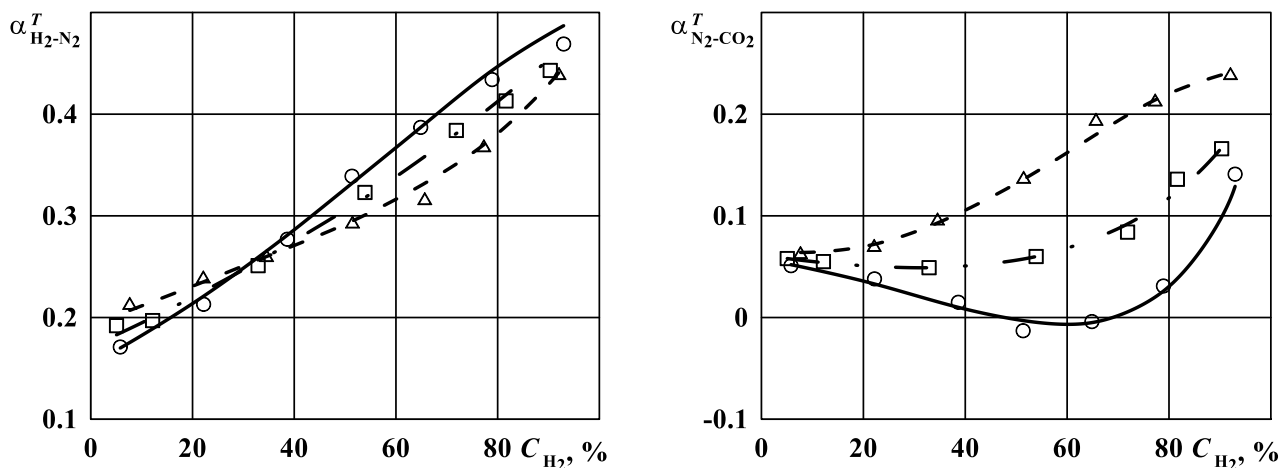


Рис.3. Зависимость термодиффузионных постоянных α_{ij}^T в трехкомпонентной газовой системе $H_2 - N_2 - CO_2$ от концентрации H_2 при $T_1 = 280$ К, $T_2 = 800$ К:

расчет: — $C_{N_2}/C_{CO_2} = 0.25$, - - - $C_{N_2}/C_{CO_2} = 1.00$, ····· $C_{N_2}/C_{CO_2} = 4.00$;

эксперимент: $\circ - C_{N_2}/C_{CO_2} = 0.25$, $\square - C_{N_2}/C_{CO_2} = 1.00$, $\Delta - C_{N_2}/C_{CO_2} = 4.00$.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России №2014/123 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 2493.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова. *Вести газовой науки*. **1(12)** (2013) 36.
2. J. Sielanko. *Postepy Poland Fiz.* **23** (1972) 271.
3. А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина. *Научное обозрение*. 2 (2012) 123.
4. А.Ф. Bogatyrev, Yu. I. Zhavrin, N.D. Kosov, V.F. Kryuchkov. *Heat Transfer. Sov. Res.* **10(2)** (1978) 38.
5. А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова. *Известия высш. учебн. завед. Проблемы энергетики*. **3-4** (2013) 127.
6. А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова, М.А. Незовитина. *Научное обозрение*. **8** (2013) 101.
7. F. Van der Volk. *Physica*. **29** (1963) 417.

КРАТКОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА И НАЛИЧИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВЛАГИ

Волосников Д.В., Старостин А.А., Скрипов П.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики
 Уральского отделения Российской академии наук,
 Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 107/а.

E-mail: dima_volosnikov@mail.ru

Масла находят широкое применение в многочисленных энергонапряженных процессах, связанных с выделением тепла. Эксплуатация энергогенерирующих агрегатов, холодильных компрессоров и другого маслonaполненного оборудования затруднена или вовсе не возможна без наличия качественной смазки. В течение срока работы характеристики масел

ухудшаются по причине его старения, выработки присадок, попадания различных загрязняющих примесей, в том числе, влаги. Сочетание таких факторов, как повышение интенсивности работы маслonaполненного оборудования и наличия в масле влаги, негативно сказывается на сроке его эксплуатации и может приводить к аварийным ситуациям.

В Институте теплофизики УрО РАН создан лабораторный метод для исследования кратковременной термостойкости масел в условиях импульсного тепловыделения [1]. Метод позволяет определять время жизни импульсно перегретого образца масла при заданной температуре. Перегрев происходит относительно температуры начала терморазрушения масла в квазистатическом процессе. По результатам опытов строится температурно-временная диаграмма состояний образца. Влага, в том числе, её следовые количества (на уровне сотых-тысячных долей процента) оказывает существенное влияние на значения температуры потери термостойкости. Для малых концентраций в диапазоне от «нулевого» влагосодержания до 50 грамм влаги на тонну масла снижение температуры термостойкости может достигать 1 °С при увеличении влаги на 1 г/т. В диапазоне 50-200 грамм влаги на тонну масла значения этой температуры уменьшаются менее круто и составляют 1 °С при увеличении содержания влаги на 5-10 г/т.

На базе метода создано автономное устройство для оперативного определения влаги в маслах различного типа, в частности, энергетических и компрессорных маслах [2]. Чувствительность устройства составляет ~ 10 ppm.

Работа проведена в рамках проекта УрО РАН № 12-2-1-011-АРКТИКА.

ЛИТЕРАТУРА

1. П.В. Скрипов, Д.В. Волосников, А.А. Старостин. *Доклады РАН*. **392** (2003) 192.
2. В.В. Шангин, Д.В. Волосников, В.Н. Сафонов, А.А. Старостин, П.В. Скрипов. *Приборы*. **5** (2012) 6.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО КОРРЕЛЯЦИИ ИХ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Гусейнов Г.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
367003, Россия, РД, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94
E-mail: guseinovgg@mail.ru*

Растворы кислот и щелочей находят широкое применение в энергетике и химической промышленности. Исследование ее водных растворов позволяет внести определенный вклад в механизм переноса тепла в водных растворах электролитов, а также выяснить структуру растворов.

В работе использованы результаты экспериментальных исследований теплопроводности водных растворов серной, ортофосфорной и азотной кислот в интервале температур 293-373К и давления 0,1МПа, полученные нами методом плоского горизонтального слоя, а также данные других авторов.

С целью изучения взаимосвязи макросвойств с микросвойствами (структурой) растворов по данным наших экспериментальных исследований теплопроводности воды и водных растворов ортофосфорной и серной кислот были установлены корреляции между отношением теплопроводности воды к теплопроводности водного раствора ортофосфорной

кислоты и отношением плотности раствора к плотности воды [$\lambda_{\text{в}} / \lambda_{\text{р}} = f(\rho_{\text{р}} / \rho_{\text{в}})$], и корреляция между относительной теплопроводностью ($\lambda_{\text{в}} / \lambda_{\text{р}}$) для водных растворов серной кислоты от отношения плотности раствора к плотности воды ($\rho_{\text{р}} / \rho_{\text{в}}$), взятых при одинаковых параметрах жидкости. Данные по плотности для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ заимствованы из справочников [1,2]. Видно, что с повышением температуры относительная теплопроводность водных растворов ортофосфорной и серной кислот увеличивается. Анализ зависимости $\lambda_{\text{в}} / \lambda_{\text{р}} = f(\rho_{\text{р}} / \rho_{\text{в}})$ и увеличение ($\lambda_{\text{в}} / \lambda_{\text{р}}$) с ростом температуры, по-видимому, можно объяснить образованием ассоциатов в концентрированных растворах. Зависимость относительной теплопроводности от плотности для системы $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ имеет характерный излом, приходящийся при всех температурах на плотность $\rho = 1070 \div 1090 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и слабо выраженный при плотности $\rho \approx 1500 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Подобные аномалии наблюдали исследователи и при изучении других физико-химических свойств растворов электролитов. Так, кривые электропроводности и вязкости водных растворов ортофосфорной кислоты в зависимости от концентрации имеют перегибы, точно так же соответствующие 13 - 15% и 80% (масс. доля H_3PO_4) – [2,3].

Эти результаты однозначно указывают на структурные изменения, происходящие в жидкой бинарной системе $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, соответствующие плотностям ортофосфорной кислоты $\rho \approx 1080 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $\rho \approx 1500 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Установлена корреляция между отношением теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты к воде от концентрации при температуре 313,15K и давлении 0,1МПа. Перегибы в этом графике просматриваются еще четче. Перегибы и изломы на этих графиках приходятся на эвтектические точки на диаграмме растворимости, указанных систем [4].

Обнаруженные на графиках сильные изломы, перегибы позволяют сделать качественные однозначные выводы о структурных изменениях, происходящих в жидких бинарных системах, а также утверждать, что коэффициент теплопроводности является структурно чувствительным свойством для исследования растворов электролитов.

Из корреляция между относительной теплопроводностью ($\lambda_{\text{в}} / \lambda_{\text{р}}$) для водных растворов серной кислоты от отношения плотности раствора к плотности воды ($\rho_{\text{р}} / \rho_{\text{в}}$), взятых при одинаковых параметрах жидкости видно, что в области, соответствующей концентрациям 45-50%, имеются перегибы, а начиная с концентрации 65-70% (масс. доля H_2SO_4), изотермы расходятся веером, по-видимому, в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ происходят структурные изменения. Такие аномалии относительной теплопроводности водных растворов серной кислоты при изменении концентрации, по-видимому, могут быть объяснены и ступенчатой диссоциацией серной кислоты, а также процессами ассоциации (образованием комплексных ионов) [5].

С целью более подробного выяснения изменений в структуре системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ были исследованы корреляции между: температурным коэффициентом теплопроводности [$1 / \lambda (\Delta\lambda / \Delta T)$] и концентрацией; скоростью звука ($u_{\text{т}}$) и концентрацией для водных растворов серной кислоты. Из концентрационной зависимости температурного коэффициента теплопроводности для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при давлении 0,1МПа и температуре 303,15K, построенного по экспериментальным данным автора, видно, что максимум на этом графике проявляется при концентрациях 45-50% (масс. доля H_2SO_4), нечто подобное наблюдается и на графике зависимости скорости звука от концентрации для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при этих же концентрациях, построенного нами по данным [6,7], которые однозначно указывают на структурные изменения в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, и подтверждают выводы сделанные нами выше для этой системы.

Наблюдаемое заметное отклонение $\lambda_{\text{в}} / \lambda_{\text{с}} = f(\rho_{\text{с}} / \rho_{\text{в}})$ для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при высоких концентрациях (см. Рис.2), по-видимому, происходит из-за того, что на взаимодействие

ионов с растворителем (гидратация) накладывает их взаимодействие друг с другом (сольватация) [5].

Подтверждает это своим поведением кривая концентрационной зависимости температурного коэффициента теплопроводности для системы $H_2O-H_2SO_4$.

На особенность состава и структуру системы $H_2O-H_2SO_4$ при высоких концентрациях указывает и Хрипун М.К. [8].

В концентрированных растворах существует структурно упорядоченное состояние - микронеоднородности, при которой имеет место сходство структуры жидкостей и соответствующей ей твердой фазой [8]. По утверждению Хрипун М.К., в концентрационных зависимостях многих свойств эвтектические точки (максимумы, перегибы и т.д.) лежат в области

концентраций, разделяющих вещество на две области – концентрированную и неконцентрированную.

В литературе имеется известное уравнение Предводителя-Варгафтика [9], предлагаемое для расчета теплопроводности ассоциированных жидкостей:

$$\lambda = \alpha^{-1} A c_p \rho^{4/3} M^{-1/3} \quad (1),$$

где ρ – плотность; c_p – изобарная теплоемкость; M – молекулярная масса; A – величина, не зависящая от рода жидкости, но являющаяся функцией температуры; α – степень ассоциации жидкостей.

Мы решили выяснить, сохраняется ли степень ассоциации (α) для жидкостей в уравнении (1).

Для этого была установлена корреляции между отношением теплопроводности раствора (λ_p) к произведению плотности ($\rho^{4/3}$) на изобарную теплоемкость (c_p) раствора от состава электролита (на примере системы $H_2O-H_2SO_4$).

Корреляция показывает, что степень ассоциации в системе $H_2O-H_2SO_4$ не сохраняется при изменении концентрации и температуры раствора.

Была выявлена зависимость между отношением разности экспериментальных и рассчитанных по правилу аддитивности к экспериментальным значениям теплопроводности от концентрации для системы $H_2O-H_2SO_4$ при давлении 0,1 МПа и различных температурах. Анализ показал. Что в этой системе при концентрациях соответственно 22-25% и 75-77% H_2SO_4 происходят структурные изменения, особенно при больших концентрациях. По корреляции между температурой кипения и концентрацией для системы $H_2O-H_2SO_4$ виден максимум при $T_{кип} = 325C$ и концентрацией H_2SO_4 равной 98,3% - азеотропой.

Так, кривые электропроводности для системы $H_2O-H_2SO_4$ в зависимости от концентрации имеют перегибы, соответствующие 30% и 98,3% (масс. доля H_2SO_4). Эти результаты однозначно указывают на структурные изменения, происходящие в жидкой бинарной системе $H_2O-H_2SO_4$.

Корреляция между теплопроводностью и электропроводностью для для водных растворов серной кислоты виден максимум для электропроводности при температуре 363,15K, но не максимум для теплопроводности раствора.

Подобное исследование стало возможным лишь благодаря полученным нами надежным экспериментальным данным по теплопроводности водных растворов серной кислоты.

Таким образом, предложен подход, при помощи которого можно применить известные уравнения для оценки теплопроводности растворов, и выявить механизмы передачи тепла - теплопроводностью в водных растворах, которые внесут определенный вклад в теорию

жидкого состояния вещества. Кроме того, предложенные подходы дают возможность сделать выводы о структурных изменениях, происходящих в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. *Физико – химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ*, Химия, Москва (1988).
2. В.Ф. Васильев. *Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе*, Химия, Москва (1976).
3. А.Г. Атанасянц, Цв. Георгиев, Деп. в ВИНТИ **2091** – 70.
4. А.Н. Киргинцев, Растворимость неорганических веществ в воде, Химия, Ленинград (1974).
5. К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. *Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов*, Химия, Ленинград (1976).
6. Ю.М. Сокольский, *ЖФХ* **59** (1985) 2832.
7. И.Г. Михайлов, В.А. Шутилов, *Вестник ЛГУ*, **16** (1956) 16.
8. М.К. Хрипун. Структурно-вынужденные процессы в концентрированных растворах электролитов. Автореф. дисс. д.х. н. – Ленинград (1990).
9. Н.Б. Варгафтик. *Теплоэнергетика*, **7** (1956) 11.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ *Y-Ho*

Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Векшин И.М.

ФГАОУ ВПО «Российский государственный профессионально-педагогический университет», Россия, 620012, Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11.

E-mail: ad_i@r66.ru

Введение. Теплофизические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) и их сплавов к настоящему времени изучены недостаточно. Особенно это касается высокотемпературной области, для которой имеются единичные экспериментальные данные о свойствах чистых металлов [1, 2], и остаются практически не изученными свойства сплавов. Вместе с тем, сведения о теплофизических свойствах РЗМ и их сплавов необходимы как для развития физики этих объектов, так и для успешного применения этих материалов в промышленности. В настоящей работе проведены исследования температуропроводности сплавов системы иттрий-гольмий (*Y-Ho*), при температурах примерно от 400 К до температуры, близкой к температуре плавления.

Характеристика образцов. Иттрий и гольмий обладают полной взаимной растворимостью. Предполагается, что фазовая диаграмма этих сплавов проста, и представляет собой набор прямых линий, соединяющих соответственные характерные температуры чистых компонентов [3]. Вместе с тем следует отметить, что относительно существования структурного фазового перехода в иттрии от гексагональной плотноупакованной решетки к объемно-центрированной кубической (ГПУ-ОЦК) в литературе имеются противоречивые данные (см. например, [3, 4]). Поэтому неясно, каково конкретное поведение свойств сплавов вблизи возможной точки перехода ГПУ-ОЦК в иттрии оказывают влияние примеси, количество которых в современных РЗМ еще велико.

Сплавы были выплавлены в электродуговой печи из исходных компонентов, полученных методом вакуумной дистилляции. Количество примесей в исходных компонентах менее 0,05 % по массе. Отклонение массы сплава от суммы масс компонентов не превышало 0,1 %. Образцы для проведения исследований температуропроводности вырезались электроэрозионным методом в форме плоских пластин с поперечным размером 12·12 мм². Плоскопараллельность пластин затем обеспечивалась путем ручного шлифования. Неоднородность толщины обеспечивалась на уровне ± 2 мкм. Толщины образцов выбирались из интервала 0,8 – 2,6 мм (измерения толщины выполнялись на приборе ИЗВ-1).

Метод измерения температуропроводности. Температуропроводность сплавов исследовалась методом температурных волн [5]. Температурные волны возбуждались модулированным по амплитуде излучением лазера ЛГН-701 (ЛГ-43). Длина волны излучения 10,6 мкм, мощность 60 Вт. В качестве модулятора использовалось оригинальное электронно-механическое устройство [6], позволяющее изменять частоту модуляции в широких пределах и обеспечивать глубину модуляции 100 %.

Образец размещался в вакуумной камере, в которой после предварительного вакуумирования создавалась инертная атмосфера с использованием гелия, находящегося под избыточным давлением. Образец располагался в ячейке, изготовленной из изоляционного материала. Для предотвращения взаимодействия образца и ячейки использовались прокладки из тонкого листового молибдена. Наличие газовой среды предотвращало сублимацию образца при высоких температурах. Каждый образец перед измерениями предварительно отжигался в измерительной камере в течение двух часов при температуре 1500 К.

Температурная волна распространялась от первой плоской поверхности образца ко второй. Колебания температуры второй поверхности образца отставали по фазе от колебаний теплового потока, воздействующего на первую поверхность. По величине фазового запаздывания рассчитывалась температуропроводность [5]. Для оценки температуры второй поверхности образца применялись датчики: термопара диаметром 0,05 мкм, приваренная без спая [7] к центральной области второй поверхности образца и фотодатчик (фотодиод), анализирующий температуру этой же области. Термопара использовалась для оценки параметров колебаний температуры на низких частотах температурных волн [8], а также и для оценки средней температуры образца. Средняя температура образца изменялась при помощи печи электросопротивления.

Сигналы от датчиков через нормирующие линейные цепи [9] подавались на аналого-цифровой преобразователь, а затем поступали в компьютер. В компьютере производилась оценка фазы полезного сигнала и расчет температуропроводности. Погрешность измерения температуропроводности, оцененная теоретически и определенная практически с использованием образцовых материалов (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и молибден марки МЧВП), оказалась равна 2 % (среднее квадратичное значение).

Результаты исследований. Политермы сплавов системы *Y-Нo* при высоких температурах достаточно однотипны. В целом они имеют неубывающий характер. Иными словами, значение температуропроводности сплавов либо остается практически неизменным, либо слабо возрастает в рассматриваемом диапазоне температур. Следует отметить, что разброс данных, полученных в настоящих опытах для каждого образца превышает погрешность измерения примерно вдвое, что свидетельствует о нестабильности свойств сплавов при нагреве. В области высоких температур, соответствующих возможным температурам структурных фазовых переходов ГПУ-ОЦК наблюдаются слабые аномалии, точный вид которых определить точно не удалось. Эти слабые аномалии наблюдаются на политермах всех сплавов. Возможно, препятствием для детального изучения свойств вблизи ГПУ-ОЦК превращений являлась узость температурных интервалов существования ОЦК фаз (примерно, 40 К), вслед за которыми происходит плавление.

Обсуждение полученных результатов. На рис.1 представлена концентрационная диаграмма температуропроводности a сплавов системы $Y-Ho$. Она соответствует низкотемпературному участку, и остается практически неизменной до самых высоких температур.

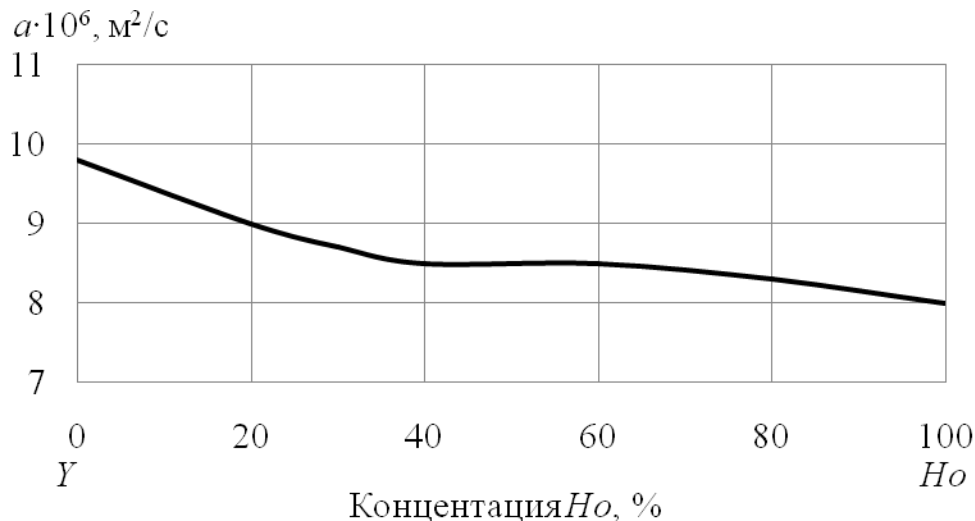


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуропроводности

Наиболее заметное изменение температуропроводности наблюдается при малых концентрациях гольмия. В области, где концентрация гольмия велика, изменения температуропроводности сравнительно малы. Опыт показывает, что данная особенность носит электронную природу. Гольмий, как известно, относится к тяжелым РЗМ [10], т.е. к иттриевой группе, и следовательно, обладает электронной структурой подобной структуре иттрия. Можно ожидать, что в твердом растворе $Y-Ho$ электронная структура существенно не изменится [10]. Снижение температуропроводности, таким образом, обусловлено сравнительно резким усилением рассеяния электронов при растворении в иттрии малых количеств гольмия.

Ион иттрия имеет вдвое меньшую массу по сравнению с ионом гольмия, поэтому он должен обладать за счет этого большим рассеивающим свойством [11]. Опыт показывает, однако, что этот фактор, за счет которого должна была бы резко снижаться проводимость сплавов при добавлении малых количеств иттрия к гольмию, не является существенным. Иными словами, гольмий для иттрия является более заметной примесью, чем итрий для гольмия.

Можно предположить поэтому, что сравнительно сильное рассеяние, которое создает в сплавах ион гольмия, обусловлено его магнитными свойствами [10, 12]. Как известно, итрий является парамагнетиком и его ион немагнитен, а ион гольмия обладает рекордным для РЗМ значением полного спинового числа, а потому и обладает значительным магнитным моментом [12, 13]. Это различие в их свойствах сохраняется во всем диапазоне температур. Таким образом из проведенного анализа следует, что возможной причиной, влияющей на свойства сплавов, является магнитное рассеяние электронов проводимости, происходящее на разупорядоченных ионах гольмия.

Выводы. Температуропроводность сплавов $Y-Ho$ испытывает существенные изменения при малых концентрациях гольмия. Возможной причиной наблюдаемого явления может быть рассеяние носителей заряда на разупорядоченных ионах гольмия.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах.* М.: Металлургия, 1989.
2. А.Д. Ивлиев. *Высокотемпературные теплофизические свойства твердых редкоземельных металлов.* Дисс. докт. физ. мат. наук. Екатеринбург: Уральский горный институт им. В.В. Вахрушева, 1991.
3. Н. П. Лякишева. *Диаграммы состояния двойных металлических систем.* Справочник. М: Машиностроение, Т. 2. (1997) 1024.
4. Е.Ю. Тонков. *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении.* М.: «Наука», 1979.
5. А.Д. Ивлиев. *Метод температурных волн в теплофизических исследованиях.* Теплофизика высоких температур, (47) **5** (2009) 771.
6. О.А. Векшина, И.М. Векшин, А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев. *Высокостабильный модулятор теплового излучения установки для измерения теплофизических характеристик материалов.* Измерительная техника, **6** (2010) 42.
7. М.В. Кулаков, В.И. Макаров. *Измерение температуры поверхности твердых тел.* М.: Энергия, 1979.
8. Л.П. Филиппов. *Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах.* М.: Изд-во МГУ, 1967.
9. И.М. Векшин, О.А. Векшина, А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев. *Усилитель сигнала от преобразователя колебаний температуры поверхности образца.* Измерительная техника, **11** (2012) 26.
10. С.А. Никитин. *Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов.* М.: Изд-во МГУ, 1989.
11. Дж. Займан. *Электроны и фононы.* М.: Издательство иностранной литературы, 1962.
12. К.П. Белов. *Редкоземельные магнетики и их применение.* М.: Наука, 1980.
13. Р. Уайт. *Квантовая теория магнетизма.* М.: Мир, 1985.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ CH₄-N₂

Калашников А.Н., Фокин Л.Р.

Объединенный институт высоких температур РАН

Москва, Ижорская ул, 13

E-mail: lfokin@mail.ru

Работы по обобщению термодинамических и транспортных свойств смесей разреженных газов образуют два направления. В первом анализ и обобщение опытных данных проводится независимо для чистых компонентов и отдельно для смесей с учетом фиксируемых результатов предыдущего этапа [1, 2] и затем рассчитываются свойства бинарных смесей во всем интервале концентраций $x = 0...1$. Работы второго направления предусматривают совместную на базе некоторого критерия обработку опытных данных для чистых компонентов и смесей на базе соотношений кинетической теории и потенциалов однородных и разнородных взаимодействий атомов и молекул. При этом обеспечивается согласование информации о свойствах чистых компонентов и смесей и одновременно формируется система справочных данных для бинарных смесей газов, с одной стороны, и, что не менее важно, возникает согласованная система их погрешностей, с другой.

Ранее нами по второму направлению было проведено обобщение опытных данных для большой группы бинарных смесей технически важных газов, в частности, Ar- (H₂,N₂), H₂-

(N₂,CH₄), N₂-(O₂,CO₂, H₂O), H₂O-(O₂,CO₂,CO) [3 - 7]. При этом для расчета транспортных свойств (вязкость, коэффициенты диффузии и термодиффузии) чистых газов и бинарных смесей неполярных газов последовательно использовались трехпараметрические потенциалы Леннарда-Джонсы Л-Дж *m*-6 с параметрами ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – диаметр столкновений, *m* – показатель степени отталкивательной ветви – три потенциала для каждой пары компонентов смеси. Предварительно была проведена параметрическая аппроксимация интегралов столкновений $\Omega^{*(ls)}(T^*, m)$, входящих в расчетные выражения транспортных свойств газов. Интервалы значений $m=8-\infty$, приведенных температур $T^* = T/\epsilon = 0.5-200$ [8]. При расчете свойств газов с дипольными молекулами (типа H₂O) в потенциалах взаимодействия учитываются усредненные по углам поправки за счет диполь-дипольных и диполь -поляризационных взаимодействий. [4]. В этом ряду работ промежуточное положение занимают расчеты транспортных свойств бинарных смесей разреженных газов, при проведении которых обобщение опытных данных для чистых компонентов и смесей проводилось одновременно с использованием двух потенциалов Л-Дж *m*-6 для одноименных *i*-*i*, *j*-*j* взаимодействий и правил комбинирования для параметров потенциала перекрестных *i*-*j* взаимодействий [9].

Данная работа обобщает транспортные свойства смеси метана и азота. Следует подчеркнуть важность свойств метан, азота и их смесей для анализа и моделирования многих процессов, например, горения метана и углеводородных топлив в воздухе [10] образования алмазных пленок в метановодородной среде [11], процессов взаимодействия в атмосфере Земли, Титана и других планет [12].

Список немногочисленных опытных данных о вязкости η , коэффициентах взаимной диффузии D_{12} и термодиффузии (термодиффузионный фактор ТДФ α_T) для этой смеси газов приведен в таблице 1.

Таблица 1

№	Авторы, год, ссылка	свой-ство	ΔT , К	число точек	метод, доля $x(\text{CH}_4)$, принятая погрешность δ
1	Mueller, Cahill, 1964, [13]	D_{12}	298, 352, 382	3	метод двух колб, $x(\text{CH}_4) \sim 0.5$, $\delta = 3\%$
2	Голубев,Гнездилов 1968, [14,15]	η	273-473	15	метод капилляра, $x(\text{CH}_4) = 0.28; 0.55; 0.80$, $\delta = 0.3 - 1.5 \%$
3	Hampfreys, Gray, 1971, [16]	α_T	(300-750) 450-750	18 12	метод двух колб, $x(\text{CH}_4) = \rightarrow 0; 0.5; \rightarrow 1$, $\delta = 10\%$
4	Engel, Кнаар, 1973, [17]	D_{12}	173, 193, 273	3	метод двух колб, $x(\text{CH}_4) \sim 0.5$, $\delta = 3 \%$
5	Wakeham, Slater, 1973, [18]	D_{12}	313- 671	7	метод двух колб, $x(\text{CH}_4) = 0.5$, $\delta = 3 \%$
6	Pal, Bhattacharyya, Barua, 1974, [19]	α_T	348-491 420	8 7	метод двух колб, $x(\text{CH}_4) = 0.5$, $\delta = 10\%$ $x(\text{CH}_4) = 0.09-0.8$, $\delta = 15\%$
7	Kestin, Ro, 1974, [20]	η	298-473	25	метод диска, $x(\text{CH}_4) = 0 - 0.8$, $\delta = 0.3-0.7\%$
8	Богатырев и др., 2014, [21]	α_T	452	7	метод двух колб, $x(\text{CH}_4) = 0.065- 0.904$, $\delta = 10\%$

В результате проведенной обработки в рамках метода наименьших квадратов совокупности опытных данных о транспортных свойствах чистых газов (CH₄ и N₂) и их смесей была получена согласованная система параметров трех потенциалов U(N₂-N₂),

$U(\text{CH}_4\text{-CH}_4)$, $U(\text{CH}_4\text{-N}_2)$. Оценки параметров и их погрешностей (ско диагональных элементов матрицы ошибок) приводятся в таблице ниже.

Таблица 2

Потенциал	σ , А	ε , К	m
N2-N2	3.651 +/- 0.024	97.08 +/-4.37	11.37 +/-4.89
CH4-N2	3.587 +/-0.022	141.97 +/-5.57	13.93 +/-0.65
CH4-CH4	3.588 +/-0.030	201.77 +/-11.8	17.11 +/-1.80

Найденные параметры потенциалов и их матрица оценок погрешностей позволяют, используя аппарат кинетической теории разреженных газов, рассчитать таблицы справочных данных, включая оценки их погрешностей, о вязкости и коэффициентах диффузии рассматриваемой смеси CH₄-N₂ в широком интервале температур в интервале концентраций $x = 0-1$. Фрагмент справочных данных о вязкости смеси приводится в таблице 3.

Таблица 3 Коэффициент вязкости VIS, мкПа с и погрешность ERR, %

Т, К		МОЛЬНАЯ ДОЛЯ X(N2)						
		x=0	x=0.2	x=0.4	x=0.5	x=0.6	x=0.8	x=1
150	VIS	5.81	6.64	7.48	7.90	8.31	9.15	9.97
	ERR	3.16	2.55	2.65	2.60	2.47	2.25	2.67
200	VIS	7.68	8.75	9.81	10.34	10.86	11.88	12.88
	ERR	0.92	1.29	1.68	1.69	1.62	1.44	1.63
250	VIS	9.46	10.73	11.98	12.59	13.19	14.36	15.50
	ERR	0.43	0.81	1.08	1.09	1.03	0.89	0.95
300	VIS	11.15	12.59	13.98	14.67	15.34	16.64	17.89
	ERR	0.34	0.57	0.75	0.75	0.70	0.56	0.60
350	VIS	12.73	14.32	15.85	16.60	17.33	18.75	20.10
	ERR	0.29	0.52	0.68	0.68	0.63	0.46	0.49
400	VIS	14.22	15.94	17.60	18.41	19.20	20.72	22.17
	ERR	0.32	0.58	0.78	0.79	0.73	0.51	0.51
450	VIS	15.63	17.48	19.26	20.12	20.96	22.59	24.13
	ERR	0.41	0.70	0.94	0.95	0.88	0.61	0.56
500	VIS	16.97	18.93	20.82	21.74	22.63	24.35	25.99
	ERR	0.51	0.82	1.10	1.10	1.03	0.71	0.60
550	VIS	18.24	20.32	22.32	23.28	24.23	26.05	27.77
	ERR	0.59	0.93	1.24	1.25	1.17	0.79	0.63
600	VIS	19.46	21.65	23.75	24.77	25.76	27.67	29.48
	ERR	0.65	1.03	1.37	1.38	1.28	0.87	0.66
650	VIS	20.63	22.92	25.13	26.19	27.23	29.23	31.13
	ERR	0.70	1.12	1.49	1.49	1.39	0.94	0.68

700	VIS	21.75	24.15	26.46	27.57	28.65	30.75	32.73
	ERR	0.73	1.19	1.59	1.59	1.48	1.00	0.70
750	VIS	22.84	25.34	27.74	28.90	30.03	32.22	34.29
	ERR	0.76	1.26	1.67	1.68	1.57	1.06	0.72
800	VIS	23.89	26.49	28.99	30.19	31.37	33.64	35.80
	ERR	0.78	1.32	1.75	1.76	1.64	1.11	0.76
850	VIS	24.90	27.61	30.20	31.45	32.67	35.03	37.27
	ERR	0.80	1.37	1.83	1.83	1.71	1.16	0.79
900	VIS	25.89	28.69	31.38	32.67	33.94	36.39	38.71
	ERR	0.83	1.42	1.89	1.90	1.78	1.21	0.84
950	VIS	26.86	29.75	32.53	33.87	35.18	37.71	40.12
	ERR	0.85	1.47	1.95	1.96	1.83	1.26	0.88
1000	VIS	27.80	30.78	33.65	35.04	36.39	39.01	41.50
	ERR	0.88	1.51	2.01	2.02	1.89	1.31	0.94
1050	VIS	28.71	31.79	34.75	36.18	37.58	40.28	42.86
	ERR	0.92	1.56	2.06	2.08	1.94	1.36	1.00
1100	VIS	29.61	32.78	35.83	37.30	38.74	41.53	44.19
	ERR	0.96	1.60	2.12	2.13	1.99	1.40	1.06
1150	VIS	30.49	33.75	36.88	38.40	39.89	42.76	45.50
	ERR	1.01	1.64	2.16	2.18	2.04	1.45	1.12

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason. *Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low densities*. J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 16 **3** (1987) 445.
2. J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason, F.J. Uribe. *Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low densities: Eleven polyatomic gases and five noble gases*. J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 19 **5** (1990) 1176.
3. А.Н. Калашников. *Система справочных данных о кинетических коэффициентах для расчета процессов переноса по газозоудушному тракту котельной установки*. Автореф. дисс. ктн, М.: ОИВТ РАН, 2001.
4. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. *Вязкость и коэффициент самодиффузии разреженного водяного пара. Уточнение справочных данных*. Теплофиз. высоких температур. Т.46. **5** (2008) 674.
5. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. *Транспортные свойства смесей разреженных газов N₂-H₂ в базе данных ЭПИДИФ*. Т.47. **5** (2009) 675.
6. А.Г. Шашков, А.Ф. Золотухина, Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. *Транспортные свойства смесей разреженных нейтральных газов. Система водород-аргон*. Инж.-физ. журнал. Т.83.1 (2010) 179.
7. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников, Золотухина А.Ф. *Транспортные свойства смесей разреженных газов. Система водород-метан.. Инж.-физ. журнал. Т.84. **6** (2011) 1306.*

8. В.Н. Попов, А.Н. Калашников. *Аналитическое представление интегралов столкновений для потенциала Л-Дж m-6*. Теплофиз. высоких температур. Т.37.1 (1999) 49.
9. L. Zarkova, U. Hohm, M. Damyanova. *Viscosity and pVT-second virial coefficient of binary noble-globular gas and globular-globular gas mixtures calculated by means of an isotropic temperature –dependent potential*. J. Phys. Chem. Ref. Data Vol.32 4 (2003) 1591.
10. S. Palle, R.S. Miller. *Analysis of high-pressure hydrogen. Methane and heptanes laminar diffusion flames: Thermal diffusion factor modeling*. Combustion and Flame. Vol. 151 (2007) 581.
11. K.C. Clay., S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva. *Characterization of a – C:H:N deposition from CH₄/N₂ rf plasmas using optical emission spectroscopy*. J. Appl. Phys. Vol. 79 6 (1996) 7229.
12. A. Luspay- Kuti, V.F. Chevrier, F.C. Wasiak et all. *Experimental simulations of CH₄ evaporation on Titan*. Geophysical Research Letters. Vol. 39 5 (2012) L23203.
13. C.R. Mueller, R.W. Cahil. *Mass spectrometric measurement of diffusion coefficient*. J. Chem. Phys. Vol. 40 (1964) 651.
14. И.Ф. Голубев. *Вязкость газов и газовых смесей*. М.: Физматгиз, 1959 .
15. Н.Е. Гнездив, И.Ф. Голубев. *Вязкость смесей метан-азот и метан-азот-водород при температурах от 273 до 473 К и давлениях до 490.3 10⁵ Н/м²*. Газовая промышленность, 4 (1968) 46.
16. А.Е. Humphreys, R. Gray. *Thermal diffusion as a probe of binary diffusion coefficient at elevated temperatures*. II. CH₄-N₂ and CH₄-CO₂// Proc. Royal Soc. (L) A, Vol. 322 (1971) 89.
17. Engel J., Кнаар Н. *Experimental determination of binary diffusion coefficients in gaseous systems He-CH₄, He-N₂, CH₄-N₂*// Warme- und Stoffubertragung. Bd 6 3 (1973) 146.
18. W.A. Wakeham, D.H. Slater. *Diffusion coefficients for n-alkanes in binary gaseous mixtures with nitrogen*. J. Phys. B, Vol. 6 (1973) 886.
19. А.К. Pal, S.K. Bhattacharyya, А.К. Barua. *Thermal diffusion in polyatomic gas mixtures CH₄-N₂ and CH₄-CO₂*. J. Phys. B, Vol. 7 1 (1974) 178.
20. J. Kestin, S.T. Ro. *The viscosity of nine binary and two ternary mixtures of low density*. Ber. Bunsen Ges. physik. Chemie, Bd 78 1 (1974) 20.
21. А.Ф. Богатырев и др.. 2014 – неопубликованные данные

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ BiFeO₃

Каллаев С.Н.¹, Бакмаев А.Г.¹, Омаров З.М.¹, Митаров Р.Г.², Резниченко Л.А.³

¹Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, 367003, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

²Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия (E-mail: r.mitarov@yandex.ru)

³НИИ физики Южного федерального университета, Ростов на Дону, Россия (E-mail: ilich001@yandex.ru)

Проведены исследования теплоемкости, термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков BiFeO₃ и Bi_{0.95}Re_{0.05}FeO₃ (где Re=La, Eu, Ho) в области температур 120-1100К, включая области высокотемпературных фазовых переходов.

Исследования теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix[®] (NETZSCH), а термодиффузии и теплопроводности - методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash (NETZSCH).

В результате калориметрических исследований обнаружено, что незначительные замещения висмута редкоземельными элементами приводят к заметному увеличению

величины теплоемкости в широкой области температур. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие структурных искажений в легированных составах. Трехуровневая система при легировании редкоземельными элементами может возникать вследствие искажения параметров решетки за счет полярных смещений ионов висмута и железа из исходных позиций и изменения угла связи между кислородными октаэдрами FeO_6 .

На основании результатов исследования термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков на основе BiFeO_3 установлены доминирующие механизмы теплопереноса фононов в области сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов. Определена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры. Результаты проведенных исследований и их анализ совместно с литературными данными структурных и акустических исследований свидетельствует о том, что в качестве основного механизма рассеяния фононов выступают локальные искажения кристаллической решетки, вызванные искажениями кислородных октаэдров FeO_6 и полярными сдвигами ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} от своих исходных позиций. Установлено, что легирование редкоземельным элементом лантаном приводит к существенному изменению температурных аномалий термодиффузии и теплопроводности вблизи фазовых переходов: размытию сегнетоэлектрического перехода T_c и появлению минимума в области антиферромагнитного перехода T_N .

ПЕРЕНОСНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ АЛЮМИНИЯ В ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЖИМЕ

Князев Д.В.^{1,2,3,4}, Левашов П.Р.^{1,4}

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

²Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9, 141700

³Институт теоретической и экспериментальной физики, Россия, Москва, ул. Большая Черемушкинская, д. 25, 117218

⁴Томский государственный университет, Россия, Томск, Проспект Ленина, д. 36, 634050
E-mail: d.v.knyazev@yandex.ru

Эта работа посвящена исследованию переносных и оптических свойств плотной плазмы алюминия в двухтемпературном режиме. Знание этих свойств вещества необходимо для моделирования экспериментов по фемтосекундному лазерному нагреву.

В этой работе мы получаем переносные и оптические свойства вещества с помощью первопринципного расчета. Первопринципный расчет основан на квантовом молекулярно-динамическом моделировании, методе функционала плотности и формуле Кубо-Гринвуда.

Прежде всего, мы исследовали влияние технических параметров на результат. Для этого мы меняли различные технические параметры и изучали возникающие изменения в результатах. Таким образом, оценивалась погрешность результатов. Для жидкого алюминия при $\rho = 2,249 \text{ г/см}^3$, $T = 1273 \text{ К}$ была получена оценка погрешности в 20 % [1]. Наши результаты находятся в хорошем соответствии с похожими расчетами других авторов [2], справочными [3] и экспериментальными данными [4].

Сначала переносные и оптические свойства в двухтемпературном случае были получены с помощью первопринципного расчета.

Затем на основе первопринципного расчета была построена полуэмпирическая аппроксимация. Для статической электропроводности и теплопроводности были получены

выражения $\sigma_{1DC} \sim 1/T_i^{0.25}$ и $K \sim T_e / T_i^{0.25}$ соответственно. Такие аппроксимации справедливы для жидкого алюминия при нормальной плотности $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$ и $3 \text{ КК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ КК}$. Мы выяснили, что также наши первопринципные результаты хорошо описываются моделью Друде с эффективным временем релаксации $\tau \sim T_i^{-0.25}$. Мы сравнили наши результаты с результатами других авторов. Все они в низкотемпературном случае сводятся к модели Друде с различными выражениями для времен релаксации. В некоторых работах [5-7] для времени релаксации используется твердотельное выражение $\tau \sim T_i^{-1}$. Это выражение не подтверждается нашими результатами. В других работах [8, 9] для времени релаксации используются выражения, которые с ростом температуры уменьшаются медленнее, чем $\tau \sim T_i^{-1}$. Эти результаты находятся в лучшем согласии с нашими данными. Более подробное изложение результатов этой работы представлено в статье [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Knyazev, P. R. Levashov. *Comput. Mater. Sci.* **79** (2013) 817.
2. V. Recoules, J.-P. Crocombette. *Phys. Rev. B.* **72** (2005) 104202.
3. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов. *Физические величины*. Москва: Энергоатомиздат, 1991.
4. W.-K. Rhim, T. Ishikawa. *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 3628–3633.
5. D. S. Ivanov, L. V. Zhigilei. *Phys. Rev. B.* **68** (2003) 064114.
6. S. I. Anisimov, B. Rethfeld. *Proc. SPIE.* **3093** (1997) 192.
7. Y. T. Lee, R. M. More. *Phys. Fluids.* **27** (1984) 1273.
8. Н. А. Иногамов, Ю. В. Петров. *ЖЭТФ.* **137** (2010) 505-529.
9. М. Е. Povarnitsyn, N. E. Andreev, E. M. Apfelbaum, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, O. F. Kostenko, P. R. Levashov, and M. E. Veysman. *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 9480.
10. D. V. Knyazev, P.R. Levashov. *Phys. Plasmas.* **21** (2014) 073302.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ «ГРЕБЁНКИ» ИМПУЛЬСОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ (В ОПЫТАХ С ОБЛУЧЕНИЕМ СТЕКЛА ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ) КАК РЕЗУЛЬТАТА ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕДЛЕННЫХ УЕДИНЁННЫХ УПРУГИХ ВОЛН

Кудрявцев Е.М.¹, Лебедев А.А.¹, Зотов С.Д.¹, Ляховицкий М.М.², Рощупкин В.В.².

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

Рассмотрены результаты экспериментов по регистрации акустической эмиссии в стекле во время и после воздействия импульса CO₂-лазера. Предложена возможная интерпретация наблюдаемой временной картины импульсов акустической эмиссии как результата возбуждения компонентов медленной уединённой упругой волны с дискретными скоростями.

Лазерный шпирен-метод является одним из наиболее распространенных и надёжных способов регистрации неоднородностей в оптически прозрачных средах. Поэтому, ранее он был выбран [1] для исследования явления, называемого нами Медленные уединенные упругие волны (МУУВ) с дискретными скоростями [2]. Результаты таких измерений в стеклянных образцах (сорта крон) сечением 6.0x4.7мм² и длиной ~23, 50 мм были недавно подтверждены акустическим методом [3] и представлены здесь в расширенном виде.

Компонент МУУВ (номер $i=14$, измеренная скорость в стекле 16.8 см/сек) возбуждался передним фронтом импульса 10.6 мкм CO₂-лазера (использовался лазер с непрерывной мощностью ~ (5÷10) Вт). Сам импульс имел длительность ~0.3 сек, а его передний фронт ~0.03 сек. Чтобы обеспечить превышение порога возбуждения МУУВ, когерентное

излучение фокусировалось NaCl-линзой ($f=150$ мм) на разные участки переднего торца образцов. К дальнему торцу каждый раз был пристыкован акустический датчик (АД) марки GT-300, входящий в комплект аппаратуры, выпускаемой фирмой ЗАО «СДС» (см. [4]).

В каждом опыте импульсы АЭ регистрировались в течение 40 минут. Наиболее интересной областью записи является время (~ 0.3 сек) воздействия CO₂-лазерного импульса, в течение которого АД регистрировал от 19 до 27 АЭ-импульсов на образцах двух типов из стекла сорта крон, вдвое отличающихся по длине. Отношение сигнал/шум для них составляло $\sim 2 \div 4$, амплитуды менялись незначительно в пределах (0.04-0.08) мВ.

Одна из возможных интерпретаций этих АЭ-импульсов состоит в следующем.

Упругая уединённая волна, распространяющаяся по образцу, благодаря градиенту плотности на её переднем фронте, «сгребает» разного знака дефекты, перемещая их по образцу. Когда они выносятся волной на поверхность образца, здесь дефекты рекомбинируют в присутствии поверхности как 3-го тела (в акустике излучение при выходе дислокаций на поверхность называют переходным), образуя короткий (5-10 мксек) импульс АЭ [5]. Он распространяется по поверхности образца, достигая АД со скоростью звука (~ 5.5 мм/мксек для стекла крон) и фиксируется регистрирующей аппаратурой.

Из фокальной области, находящейся на произвольно выбранном для каждого опыта участке переднего торца, уходит (в виде области между двумя окружностями) уединённая волна, которая после отражения от боковых поверхностей разбивается на 2 пары волн. Одна пара движется между двумя боковыми, вторая – между верхней и нижней поверхностями образца. Волновой процесс имеет периодический характер, каждая из составляющих пары дважды за период появляется на своих поверхностях и, следовательно, дважды посылает АЭ-импульсы на АД. Итого, за период волнового процесса АД должен зафиксировать 8 импульсов, по 4 для двух направлений движения (горизонтального и вертикального).

Благодаря прямоугольному сечению образцов с отношением сторон 1.28, такое же отношение должны иметь указанные периоды.

Измерения подтвердили это предположение. В серии опытов более длительный период повторялся на одной записи обычно по два-три раза; более короткий – несколько раз (до пяти). Отношение обсуждаемых периодов менялось от 1.28 (в первом опыте) до 1.35-1.40 – в последующих. Величина периодов соответствовала компоненту МУУВ с номером $i=14$.

Важно, что в другой серии опытов с теми же образцами стекла сорта крон компоненты МУУВ были зарегистрированы с помощью датчика давления фирмы Кистлер. Он был расположен также в торце образца, с обеспечением небольшого поджатия. Сигналы возникавшие в продолжение лазерного импульса (0,3 сек) или несколько позже, имели, как и в случае регистрации импульсов АЭ, отношение периодов, близкое к 1,28. Однако, их скорость ($\sim 2,5$ см/сек) соответствовала уже другому номеру компонента МУУВ, а, именно, $i=17$.

В первой серии опытов с тем же стеклом сорта крон и акустическим датчиком в торце образцов записи, как отмечено выше, продолжались около 40 минут. Это позволило обнаружить, вне описанной выше «гребёнки», импульсы АЭ, которые соответствовали компонентам МУУВ с очень малыми скоростями. Например, в одном из опытов при длине образца 23,7 мм наблюдались 3 повтора АЭ-импульсов через ~ 580 сек с самого начала записи. Это соответствует возникновению АЭ-импульса при каждом появлении компонента МУУВ у одного из торцов образца. Отсюда скорость оказывается $\sim 0,0044$ см/сек, что немного превышает расчётное значение скорости для компонента МУУВ с номером $i=26$.

Таким образом, в описанных экспериментах подтверждается неоднократно регистрация компонентов МУУВ с дискретными скоростями, близкими к обычно наблюдаемым [2]. Измерения проводились с использованием как датчика акустической эмиссии, так и датчика давления.

Авторы благодарят И.И. Новикова (посмертно) за интерес к проблеме солитонно-подобных волн и обсуждения; Э.Н. Лоткову – за участие в экспериментах и инициативу проведения ряда измерений; Кузнецова А.А., Нишанова Дж. - за обсуждения и помощь в работе.

Работа была поддержана проектами РФФИ 14-08-00981(а) и 14-08-00073(а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.М. Кудрявцев, С.Д. Зотов, А.А. Лебедев, *Горный Информационно-аналитический бюллетень МГГУ*, **7** (2010) 195.
2. Е.М. Кудрявцев, *Сб. трудов XIII Сессии РАО*, **1** (2003) 204.
3. Е.М. Кудрявцев, А.А. Лебедев, С.Д. Зотов, М.М. Ляховицкий, В.В. Рощупкин (*Доклад, принятый на конф. Фундаментальные проблемы оптики, Санкт-Петербург, октябрь 2014*)
4. См. <http://www.sds.ru/>
5. В.Н. Колокольцев, Е.М. Кудрявцев, М.М. Ляховицкий, А.А. Лебедев, *Краткие сообщения по физике*, **6** (2011) 24.

О ВОЗДЕЙСТВИИ ВОЛН ТИПА МУУВ НА СТРУКТУРУ ДЕФОРМИРОВАННОГО НИКЕЛЯ (ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТЖИГА)

Кудрявцев Е.М.¹, Зотов С.Д.¹, Лебедев А.А.¹, Ляховицкий М.М.²,
Покрасин М.П.², Рощупкин В.В.²

¹*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, РФ, Ленинский пр., д.53.*

E-mail: kudriavt@sci.lebedev.ru

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, РФ*

Продолжается работа по исследованию влияния предварительного импульсно-лазерного облучения на акустическую эмиссию никеля при высокотемпературном отжиге.

Процессы перестройки внутренней структуры многих материалов (фазовые переходы, рождение и уничтожение дислокаций) могут сопровождаться акустической эмиссией (АЭ) [1]. По параметрам АЭ (общее число импульсов, вид и спектр акустических сигналов и др.) можно судить о процессах, происходящих внутри материала, без его разрушения.

Ранее было показано [2], что при многочасовом отжиге некоторых металлов и сплавов часть акустических событий носит почти периодический характер, что позволило предположить наличие независимого волнового процесса, влияющего на появление АЭ. Такой процесс могут обеспечивать Медленные уединенные упругие волны (МУУВ) [3], возникающие при быстром нагреве образца в печи для отжига. В предложенной модели МУУВ стимулировали выход дислокаций из глубины материала на поверхность, где они излучали сигналы АЭ.

Итоги первой серии опытов подтвердили положительное влияние облучения импульсами СО₂-лазера [4].

Ко времени представления данных тезисов получены результаты обработки первых экспериментов. В них сравнивались записи многочасовой (до 15 часов или ~55 ксек) эволюции акустической эмиссии (АЭ) при высокотемпературном (950°С) отжиге трёх образцов никеля, предварительно-деформированного (и содержавшего много дефектов). Два этих образца, контрольные, служили для сравнения. Один из трёх образцов – перед помещением в печь для отжига облучался в течение 30 часов (дважды в секунду) ИК-импульсами с длительностью 0,3 сек от непрерывного СО₂-лазера мощностью ~10 Вт.

Полученные результаты, основном, согласуются с результатами [4]. предыдущей серии экспериментов, но также содержат новую информацию.

1. Подтверждается снижение концентрации дефектов в результате предварительного облучения образца ИК-импульсами. На всём протяжении записи эволюции АЭ рост суммарной энергии этого излучения, что хорошо видно на участках без скачков, был вдвое меньше, чем аналогичный рост у образцов сравнения.

2. Только теперь мы обратили внимание на то, что подтверждается и предыдущими опытами: На начальном участке отжига, около 1,5 ксек, суммарная энергия, E , представляет резкий скачок ΔE на всех записях (после чего она меняется слабо). Но для облучённых образцов никеля амплитуда скачка ΔE вдвое выше, чем для контрольных, необлучённых образцов. Возможной причиной этого является суммарное влияние волн типа МУУВ, которые могут образовываться как при резком нагреве всего образца в печи, так и при облучении торца образца лазерными импульсами. Первые – соответствуют более быстрым компонентам МУУВ [3], вторые – более медленным компонентам. Можно предположить, что вторым нехватает энергии для удаления соответствующей части дефектов из образца. (Необходимое добавление энергии обеспечивают более быстрые волны, возникающие при резком нагреве).

3. Неожиданным оказалось поведение эволюции АЭ при более длительном, чем обычно (5-7 часов или 18-25 ксек), отжиге предварительно-деформированного никеля. Через 17-19 ксек после сравнительно плавного роста суммарной энергии E на записях наблюдаются довольно резкие скачки ΔE . Они возникают, примерно, в районах 12, 18, 25 и 32 ксек. При этом если величина первого скачка составляет $\sim 5\%$ от общего увеличения E , то последующие величины ΔE составляют (10-15)%. Если наблюдаемые отклонения кривых эволюции отжига не связаны со случайными причинами, то будет интересно исследовать их природу. Как одну из версий, снова можно обсуждать медленные компоненты МУУВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 14-08-00981(a).

Авторы благодарны И.И.Новикову (посмертно) за интерес к проблеме солитоноподобных волн и обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Рошупкин, М.М. Ляховицкий, Н.А. Минина и др.. *ТВТ*, Т.42 **6** (2004) 873.
2. Е.М. Кудрявцев, С.Д. Зотов, А.А. Лебедев и др.. Сб. тр. XXIV сессии Российского акустического общества, Т. **I** (2011) 118.
3. Е.М. Кудрявцев, С.Д. Зотов, А.А. Лебедев Мат-лы XVII Межд. Конф. по вычисл. Мех. и соврем. Прикл. программным системам, Изд-во МАИ-ПРИНТ, (2011) 567.
4. Е.М. Кудрявцев, С.Д. Зотов, А.А. Лебедев, М.М. Ляховицкий, М.А. Покрасин, В.В. Рошупкин. Доклад на 1 Всеросс. Акустич. конф. Москва, окт. 2014.

О ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ CO, NI И FE С РАЗЛИЧНОЙ СКЛОННОСТЬЮ К ОБЪЕМНОЙ АМОРФИЗАЦИИ

Ладыянов В.И., Стерхова И.В., Камаева Л.В.

Физико-технический институт УрО РАН, Россия, Ижевск, ул. Кирова, 132.

E-mail: las@ftiudm.ru

Объемная аморфизация металлических расплавов в настоящее время является наиболее перспективным способом получения массивных материалов толщиной более 1 мм с высоким уровнем свойств, обусловленных их особой структурой [1, 2]. Одним из способов получения объемных аморфных сплавов (ОАС) является закалка из жидкого состояния, реализуемая

при этом скорость охлаждения составляет $\sim 1 - 10^3$ K/c, а толщина аморфного слоя может достигать нескольких см [2]. В последнее время все большее внимание уделяется поиску новых составов объемных аморфных сплавов на основе Fe, Ni и Co и повышению их стеклообразующей способности. Одним из перспективных направлений повышения стеклообразующей способности является подход, основанный на оптимизации технологических параметров их получения, в частности, температуры и времени выдержки расплава перед охлаждением. Это обусловлено зависимостью структурного состояния и свойств жидкой фазы от ее предыстории, которые в той или иной степени наследуются при затвердевании. Поэтому большое значение для выбора условий получения ОАС представляет детальное исследование структурно-чувствительных, теплофизических свойств их расплавов, в частности вязкости.

В связи с этим в работе проведены исследования температурных и временных зависимостей вязкости расплавов $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$, $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{V}_6$, проявляющих различную склонность к объемной аморфизации.

Исследованные в работе сплавы $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$, $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{V}_6$ проявляют различную склонность к объемной аморфизации и имеют составы, выбор которых основывается на различных подходах. Сплав на основе кобальта характеризуется составом близким к эвтектическому и проявляет высокую склонность к аморфизации в условиях сверхбыстрой закалки ($\sim 10^6$ K/c). Состав сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$ был предложен Ковнеристым Ю.К. с сотрудниками [3, 4] на основании использования идеи эвтектического взаимодействия фаз-стеклообразователей. Для сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{V}_6$ состав подбирался на основании эмпирических критериев [2], среди которых одним из основных является присутствие в сплаве фаз со сложной кристаллической структурой [3], в частности, τ – фазы M_{23}C_6 . Оба последних сплава проявляют хорошую склонность к объемной аморфизации. Исследуемые сплавы $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$ перед началом измерений находились в кристаллическом состоянии, тогда как сплав $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{V}_6$ был представлен быстрозакаленными ($\sim 10^3$ K/c) стержнями диаметром 3мм с аморфно-кристаллической структурой.

Кинематическую вязкость (ν) измеряли методом затухающих крутильных колебаний корундового тигля с расплавом [5] в режимах нагрева от T_L до определенной для каждого состава температуры и последующего охлаждения при ступенчатом изменении температуры с шагом 20°C и изотермическими выдержками на каждой точке перед началом измерений в течение 20 минут. Максимальная ошибка измерения вязкости не превышала 4%.

Полученные температурные зависимости вязкости исследуемых расплавов имеют немонотонный характер. На политермах ν расплава $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$, в режиме первого нагрева наблюдается перегиб при $T^*=1360^\circ\text{C}$, а при последующем охлаждении наблюдается гистерезис ниже температуры аномалии (рис.1а). При повторном нагреве, после кристаллизации расплава, аномалия воспроизводится в той же области температур (рис.1б).

Для понимания процессов, происходящих в расплаве при различных температурах, были проведены исследования временных зависимостей вязкости в условиях изотермических выдержек в течении 2 часов при различных температурах в режиме ступенчатого повышения температуры выдержки (режим «нагрева») и последующего ее понижения (режим «охлаждения»). На всех изотермах значения ν с течением времени выдержки практически не изменяются и соответствуют ее значениям на политермах (рис.1в). При этом изотермы в режиме «охлаждения» при $T < T^*$ характеризуются более высокими значениями ν , чем при этих же температурах в режиме «нагрева», т.е. наблюдаемый гистерезис на политермах вязкости проявляется и на временных зависимостях. На основании результатов исследования вязкости жидкого сплава $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$, можно предположить, что наблюдаемые аномалии, обусловлены переходом при нагреве низкотемпературного состояния расплавов в

высокотемпературное, которое при охлаждении сохраняется до затвердевания. При последующем нагреве высокотемпературное состояние расплавов в области до T^* переходит в низкотемпературное.

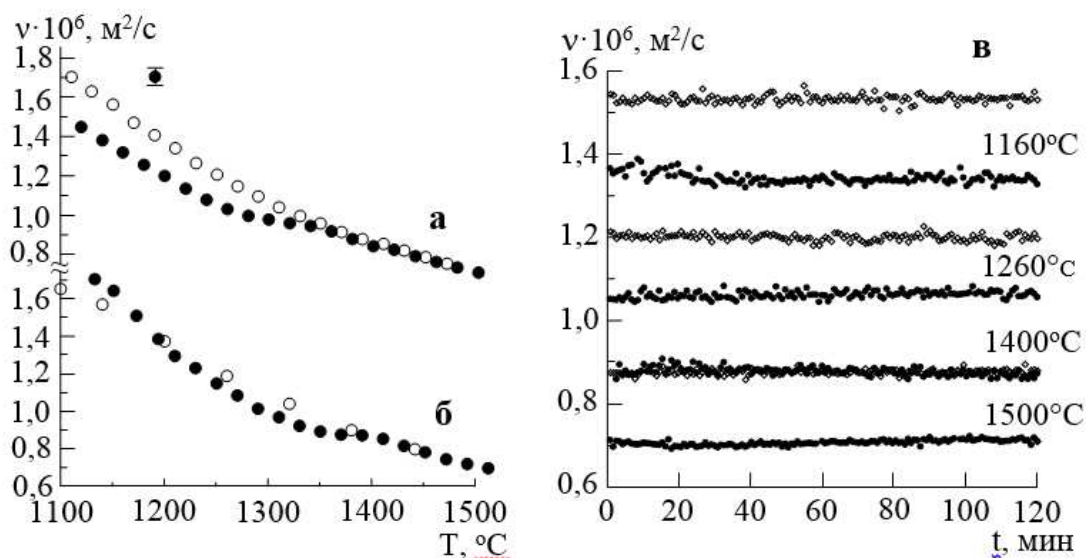


Рис.1. Температурные зависимости вязкости расплава $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ в режимах: (а) - первого нагрева (●) и охлаждения (○); (б) – второго нагрева и охлаждения; (в) временные зависимости вязкости расплава

На температурных зависимостях вязкости расплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$ в режиме первого нагрева вблизи $T^*=1430^\circ\text{C}$ наблюдается резкое повышение ν , которое воспроизводится при последующем охлаждении и повторном нагреве образца после кристаллизации (рис.2а, б). Анализ изотерм ν расплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$ показал, что при небольшом перегреве над T_L расплав характеризуется большими временами релаксации. При этом начальные значения ν ниже, чем на политермах при этой же температуре, достигают их через 90 минут и в дальнейшем не изменяются. Перегрев выше T^* приводит к тому, что равновесие в системе устанавливается достаточно быстро, на изотермах значения вязкости со временем изменяются мало и близки к значениям на политермах ν при соответствующих температурах. Проведенные исследования вязкости расплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$ показали наличие аномального поведения ν вблизи 1430°C , которое носит обратимый характер. Поскольку вязкость является структурно-чувствительным свойством расплавов, то можно полагать, что наблюдаемая аномалия вязкости вблизи 1430°C обусловлена изменением структурного состояния расплава в этой области температур.

Температурные зависимости ν расплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{V}_6$, полученного плавлением стержней с аморфно-кристаллической структурой, представлены на рис. 2в. На политерме нагрева вблизи $T_1^*=1380^\circ\text{C}$ и $T_2^*=1520^\circ\text{C}$ наблюдаются отклонения значений ν от экспоненциальной зависимости аррениусовского типа, превосходящие ошибку измерений. Эти аномалии присутствуют также на политермах последующего охлаждения и воспроизводятся при повторных измерениях (после кристаллизации образца) (рис. 2г). При этом эффекты в области T_1^* и T_2^* на политермах второго нагрева и охлаждения менее выражены. Другой особенностью зависимости $\nu(T)$ расплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{V}_6$, полученного из исходного аморфно-кристаллического состояния, является гистерезис вязкости ниже температуры первой аномалии (рис. 2в).

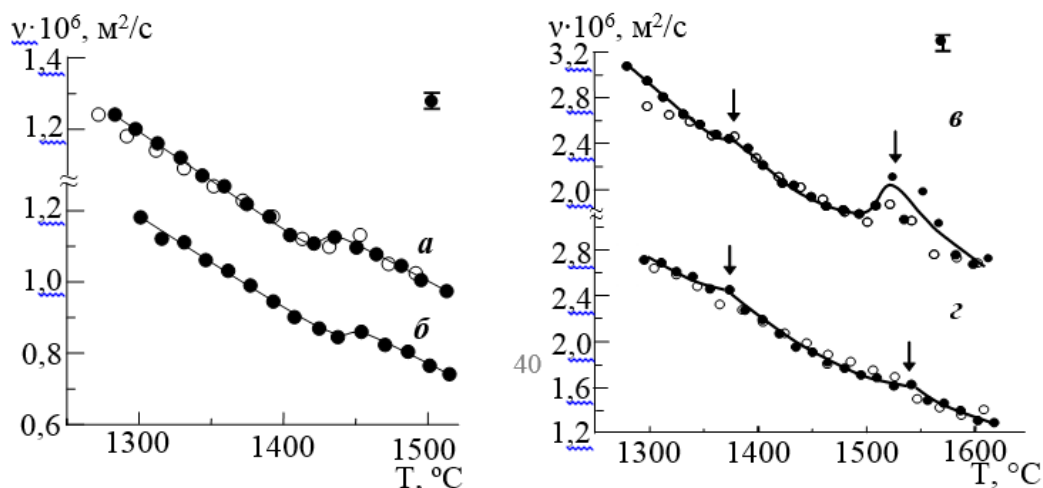


Рис.2. Температурные зависимости вязкости расплавоов $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$ (а, б) и $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (в, г) в режимах: (а, в) - первого нагрева (●) и охлаждения (○); (б, г) – второго нагрева и охлаждения

Исследования временных зависимостей ν расплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ при различных температурах (1295°C, 1420°C, 1520°C, 1600°C) в условиях изотермических выдержек в течении двух часов показали, что на изотермах при температурах из областей монотонного изменения вязкости (1295°C, 1420°C, 1600°C) значения ν с учетом ошибки изменяются незначительно. С другой стороны, на изотерме при 1520°C (т.е. в области аномального поведения ν) после выдержки в течение одного часа наблюдается увеличение разброса значений вязкости, величина которого возрастает со временем. Полученные результаты позволяют предполагать, что наблюдаемые обратимые аномалии на политермах ν вблизи 1380°C и 1520°C обусловлены изменением структурного состояния расплава вблизи указанных температур. Кроме того, проведенные исследования вязкости расплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ показали, что исходное неравновесное состояние сплава, обусловленное его аморфно-кристаллической структурой, наследуется при плавлении и приводит к гистерезису ν (рис. 2в), который наблюдается в низкотемпературной области (ниже T_1^*). По-видимому, это связано с тем, что в процессе нагрева аморфно-кристаллические стержни кристаллизуются с образованием неравновесных фаз. Это приводит к тому, что сплав плавится при последующем нагреве при меньшей температуре, чем равновесный кристаллический слиток и для него характерны более высокие значения вязкости. После плавления расплав при небольшом перегреве над температурой ликвидус (~100°C) переходит в равновесное состояние.

Таким образом, проведенные в работе исследования вязкости и процессов затвердевания жидких сплавов $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{64,4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,9}\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{C}_{0,5}\text{Si}_8$, $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ показали, что в исследованных расплавах вблизи определенной для каждого состава температуры наблюдается изменение структурного состояния жидкой фазы, которые оказывают влияние на их переохлаждение, характер кристаллизации и стеклообразующую способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami et.al. *Acta Mater.* **50** (2002) 489.
2. V. Ponnambalam, S.J. Poon. *J. Mater. Res.* **19** (2004) 1320.
3. Н.В. Куракова, П.П. Умнов, В.В. Молоканов и др. *Перспективные материалы* **7** (2007) 66.
4. Ю.К. Ковнеристый Ю.К. *Объемно - аморфизирующие металлические сплавы*. Наука, Москва, 1999.
5. А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов. *ПТЭ.* **2** (2008) 155.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУТОРНЫХ СОСТАВОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Лугуев С.М.¹, Лугуева Н.В.¹, Соколов В.В.²

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94а, E-mail: luguev.if@mail.ru*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

Полуторные составы халькогенов редкоземельных металлов, кристаллизующиеся в структуре типа фосфида тория, – перспективные материалы для практического применения. Уникальные оптические, магнитные, акустические свойства этих материалов позволяют использовать их в качестве окон технических устройств, работающих в ИК области спектра, и элементов лазерных, электрооптических, пьезоэлектрических устройств. В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования коэффициента теплопроводности ряда соединений Ln_2X_3 ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Gd, Dy}$; $\text{X} - \text{S, Te}$) в интервале температур 80-400 К.

Исследованные образцы представляли собой кристаллы, полученные из расплава предварительно синтезированных соединений соответствующих составов протягиванием контейнера с веществом через индуктор в атмосфере паров халькогена. По данным рентгеновских измерений они имели кубическую структуру типа Th_3P_4 . Измерения теплопроводности выполнены абсолютным стационарным методом, основанном на создании линейного теплового потока через исследуемый образец. Погрешность определения коэффициента теплопроводности составляла 2-4 % в зависимости от области температур.

В результате проведенных исследований получены достоверные данные о коэффициенте теплопроводности, определены механизмы теплопереноса в образцах, а в кристаллах, содержащих ионы редкоземельных металлов, с нескомпенсированным полным моментом, определены особенности теплопереноса, обусловленные рассеянием фононов на парамагнитных ионах.

Анализ экспериментальных данных показал, что в кристаллах исследованных соединений определяющим механизмом теплопереноса являются колебания кристаллической решетки.

В образцах La_2X_3 и Gd_2X_3 в высокотемпературной области измерений наблюдается участие электромагнитного излучения в переносе тепла. В кристаллах, в которых элементами кристаллической решетки являются ионы редкоземельных металлов, с нескомпенсированным полным моментом, экспериментальное выделение вклада фотонов в теплоперенос затрудняется вследствие сильного рассеяния фононов на расщепленных кристаллическим полем уровнях парамагнитных ионов. Проведен анализ изменения коэффициента теплопроводности исследованных кристаллов в зависимости от атомных весов редкоземельного металла и халькогена.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ A^2B^6

Лугуев С.М., Лугуева Н.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Х.И.
Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Россия, Махачкала, ул. Ярагского 94а.
E-mail: luguev.if@mail.ru*

Совокупность физико-химических свойств полупроводников группы A^2B^6 обеспечивает материалам на их основе широкое применение в технике. Коэффициент теплопроводности

является параметром, определяющим функциональные возможности используемых материалов, и информация о нем необходима при проведении конструкторских работ. Достоверные данные о теплопроводности необходимы также при проведении технологических работ для совершенствования материалов и расширения областей их применения.

Для оптимизации функциональных возможностей материалов используются различные методы их получения. В ряде случаев использование поликристаллических материалов оказывается более предпочтительным, чем монокристаллов. Однако в зависимости от способа получения в материале преобладают те или иные типы дефектов, от которых зависят его свойства. Размеры зерен, пористость и структура дефектов в существенной мере определяют теплопроводность вещества. Поэтому данные о коэффициенте теплопроводности материалов в зависимости от температуры и дефектов структуры представляют несомненный интерес для решения практических задач.

В настоящей работе рассматриваются результаты экспериментального определения теплопроводности кристаллов соединений A^2B^6 в зависимости от температуры и дефектов структуры. Приводится анализ абсолютной величины и температурной зависимости коэффициента теплопроводности монокристаллических образцов, текстурированных поликристаллов, поликристаллов, подвергнутых деформации горячим изостатическим прессованием и рекристаллизации, а также образцов полученных методом вакуумного рекристаллизационного прессования. Исследования показали, что технологическая предыстория в существенной мере определяет величину теплопроводности материала. В текстурированных поликристаллах и поликристаллах, полученных осаждением из паровой фазы, а затем подвергнутых деформации горячим изостатическим сжатием наблюдается анизотропия теплопроводности в направлении оси роста кристаллитов и в направлении перпендикулярном оси их роста. Теплопроводность поликристаллов, полученных методом горячего вакуумного прессования исходного сырья, существенно ниже (при 80 К почти на 400% и более чем на 30% при 300 К), чем теплопроводность поликристаллов, полученных физическим осаждением из паровой фазы. Температурная зависимость теплопроводности исследованных кристаллов определяется также особенностями их фононного спектра.

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ

Богатырев А. Ф., Незовитина М. А.

ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ», РФ, 214013, г. Смоленск, Энергетический проезд, 1.

E-mail: tfs209@yandex.ru

При решении разнообразных задач тепломассообмена в природных и технологических процессах необходимо знать значение коэффициента взаимной диффузии газов при различных температурах и давлениях. Как показано в работах [1,2,3], при известном значении коэффициента взаимной диффузии (КВД) при заданной температуре, можно по предложенной в работе [1] формуле вычислить значение коэффициента диффузии при заданном давлении с использованием значений сжимаемости чистых компонент газовой системы.

Как показано в ряде работ [4,5], значение коэффициента взаимной диффузии газов можно вычислить как по строгой кинетической теории, так и по формулам, полученным различными полуэмпирическими методами. Однако, как показывают практические расчеты, все эти формулы описывают эксперимент только в узком температурном интервале. Отклонение теории от эксперимента в основном объясняют либо некорректностью

нахождения геометрического и силового параметров межмолекулярного взаимодействия с использованием применяемых комбинационных правил, либо не вполне верным выбором того или иного вида самого потенциала взаимодействия молекул для различных газовых систем.

В связи с этим очень часто используют простую полуэмпирическую формулу степенной зависимости коэффициента взаимной диффузии от температуры [5]:

$$D = D^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^n, \quad (1)$$

где D и D^0 – коэффициенты взаимной диффузии при температурах T и T^0 соответственно, $\text{см}^2/\text{с}$; n – показатель степени степенной зависимости.

Часто формулу (1) записывают в виде:

$$D = b \cdot T^n, \quad (2)$$

которая при логарифмировании дает прямую линию.

Зависимость (2) имеет широкое применение, так как существенно упрощает обработку экспериментальных данных.

Зависимость (1) в общем виде соответствует потенциалу межмолекулярного взаимодействия – точечному центру отталкивания [5]. Влияние сил притяжения, зависящих от температуры, будет приводить к тому, что значение n не будет оставаться постоянным. Поэтому при расчетах D по формуле (1) необходимо приводить интервал температур, в котором был найден коэффициент n . В работе [6] для учета этой температурной зависимости коэффициента n Холлеран предложил следующую формулу:

$$D_{12}^T = \alpha \cdot T^{(\beta + \gamma \ln T)}. \quad (3)$$

Насколько нам известно, в настоящее время коэффициент взаимной диффузии измерен примерно для 350 пар веществ, находящихся в газовой фазе. Всего получено около 4500 значений коэффициента взаимной диффузии. Нами по формуле (1) было обработано 111 бинарных газовых систем, для которых имеется достаточное количество данных по температурной зависимости коэффициента диффузии при атмосферном давлении, для них получены соответствующие значения n и b . Кроме того, для систем газов, для которых имелось более 50 значений КВД в широком интервале температур была проведена обработка экспериментальных данных по формулам (2) и (3). Результаты такой обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициентам взаимной диффузии по формулам (2) и (3).

Система	Аппроксимация температурной зависимости КВД по формуле (2)						Аппроксимация температурной зависимости КВД по формуле (3)						
	№	n	b	Интервал темп.	Кол-во точек	$\varepsilon, \%$	№	α	β	γ	Интервал темп.	Кол-во точек	$\varepsilon, \%$
H ₂ -He	1	1,71	-4,04	52 - 917	61	3,3	1	-0,03	1,84	-4,19	52 - 917	61	3,1
	2	1,69	-4,00	52 - 917	58	2,5	2	-0,05	1,91	-4,25	52 - 917	57	2,0
H ₂ -N ₂	1	1,75	-4,42	65 - 1083	105	3,9	1	-0,11	2,31	-5,12	65 - 1083	105	3,6
	2	1,73	-4,37	65 - 1083	96	2,7	2	-0,11	2,29	-5,10	65 - 1083	96	2,6
H ₂ -CO ₂	1	1,78	-4,59	196 - 1083	102	2,7	1	-0,10	2,32	-5,30	196 - 1083	102	2,7
H ₂ -Ar	1	1,74	-4,40	77 - 1069	80	3,8	1	0,05	1,50	-4,10	77 - 1069	80	3,6
	3	1,74	-4,39	77 - 1069	69	2,9	2	0,10	1,25	-3,78	77 - 1069	76	2,9

He-N ₂	1	1,69	-4,33	77 - 3000	94	4,4	1	0,08	1,27	-3,77	77 - 3000	94	3,8
	3	1,70	-4,35	77 - 2100	73	3,0	3	0,07	1,32	-3,84	77 - 3000	76	2,5
He-CO ₂	1	1,68	-4,38	190 - 810	86	3,1	1	0,11	1,14	-3,69	190 - 810	86	3,0
	2	1,68	-4,36	190 - 810	81	2,4							
He-O ₂	1	1,63	-4,14	103 - 808	51	4,0	1	-0,02	1,71	-4,24	103 - 808	51	4,0
	3	1,62	-4,12	103 - 808	46	2,9	3	0,00	1,63	-4,14	103 - 808	46	2,9
He-Ar	1	1,69	-4,32	77 - 1000	169	2,5	1	0,01	1,67	-4,29	77 - 1000	169	2,5
H ₂ O- воздух	1	1,80	-5,05	273 - 1493	42	3,4	1	0,07	1,40	-4,49	273 - 1493	42	3,3
	2	1,80	-5,05	273 - 1493	39	2,7	2	0,06	1,49	-4,62	273 - 1493	39	2,6
Ar-CO ₂	1	1,78	-5,22	197 - 810	51	5,2	1	-0,33	3,50	-7,43	197 - 810	51	4,9
	3	1,77	-5,20	197 - 810	37	2,2	3	-0,11	2,34	-5,94	197 - 810	40	2,6

Обычно авторы экспериментальных работ по измерению коэффициентов взаимной диффузии указывают погрешность эксперимента в пределах 1-3%. Поэтому, обработку экспериментальных данных мы проводили последовательно в несколько этапов. Сначала обрабатывались все данные, и по ним рассчитывались коэффициенты n , b , α , β , γ зависимостей (2) и (3), а затем из последующей обработки исключались те экспериментальные точки, отклонения которых от полученной прямой или кривой превысили 9%. Затем обработка проводилась для оставшихся данных повторно с исключением точек, для которых уровень отклонения от рассчитанных на предыдущем этапе зависимостей больше 6%. Последний этап обработки проводился с предварительным отбрасыванием точек, у которых отклонение от расчета превышало 3%. Таким образом осуществлялось последовательное исключение так называемых «промахов» и данных с большой экспериментальной ошибкой.

В таблице 1 для каждой обработанной системы приведены значения соответствующих констант аппроксимационных зависимостей (2) и (3); номера этапов обработки (№), на которых получены указанные результаты; температурные интервалы и число точек, использованных в расчетах; а также средние величины отклонений экспериментальных данных от полученных кривых. Во второй строке для каждой системы приведены значения коэффициентов в формулах (2) и (3), для которых среднее отклонение экспериментальных значений для данной системы от рассчитанной зависимости составило не более 3 %.

Из таблицы 1 видно, что использование формулы (3) позволяет получить несколько более точную функцию зависимости $D = f(T)$, позволяя в некоторых случаях сохранить больше точек в обработке и получить более надежный результат. Впрочем, разница средних отклонений экспериментальных данных от рассчитанных по полученным зависимостям для соответствующих систем незначительна, и составила не более 0,5 %. Одной из систем, для которых температурная зависимость (3) дает несколько лучший результат, является система гелий – азот. На основе результатов обработки экспериментальных данных можно сделать вывод, что эта зависимость коэффициента взаимной диффузии от температуры позволяет более точно описывать данные на концах рассматриваемого температурного интервала. Для системы водород – азот, такая зависимость достаточно хорошо описывает экспериментальные точки в низкотемпературном интервале до 273 К (среднее отклонение менее 5%), тогда как зависимость (2) дает большее отклонение (среднее отклонение более 7 %). На рис.1, в качестве примера, для системы водород – азот приведена зависимость $\lg D = f(\lg T)$ и результаты обработки экспериментальных данных по формулам (2) и (3).

На основании выполненных расчетов можно сделать вывод, что для многих практических расчетов температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии можно

воспользоваться в достаточно широком диапазоне температур обычной степенной зависимостью в виде (2), исключив при нахождении коэффициентов n и b явные экспериментальные промахи.

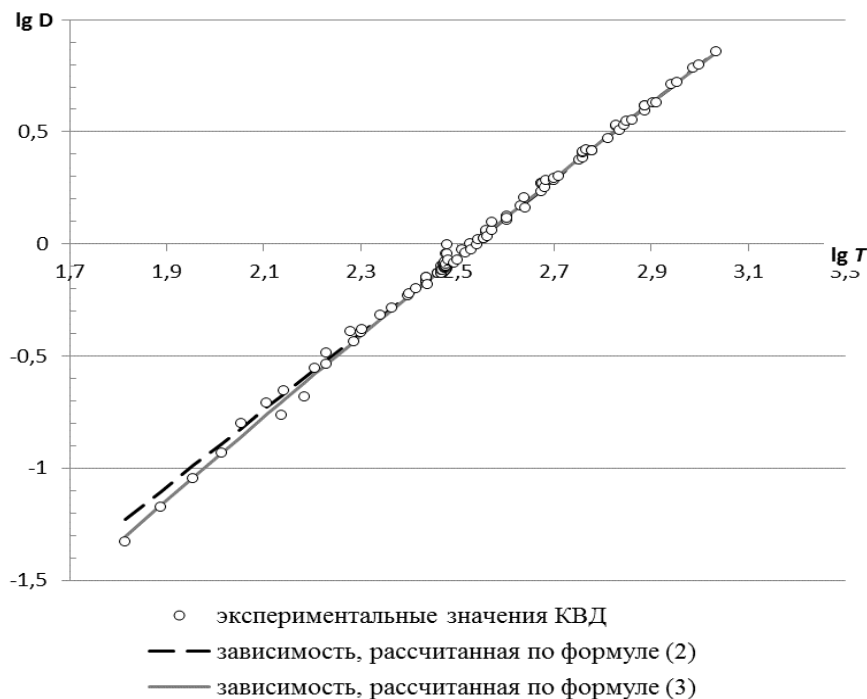


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии системы водород – азот

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России №2014/123 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 2493.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина. Изв. Высш. Учеб. Зав. Проблемы энергетики. **7-8** (2009) 20.
2. A.F. Bogatyrev, M.A. Nezovitina. J. of Engineering Physics and Thermophysics. **85** (2012) 1208.
3. A.F. Bogatyrev, M.A. Nezovitina. International Journal of Thermophysics. **34** (2013) 2065.
4. Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*. Химия, Ленинград, 1982.
5. Н.Д. Косов, Б.П. Солоницын. *Теплофизические свойства веществ и материалов* **17** (1982) 4.
6. E.M Holleran. J. Chem. Phys. **21** (1953) 2184.

ОБ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, ул. Кирова 132, 426000, Россия. E-mail: oljanina@mail.ru, las@ptiudm.ru

Несмотря на то, что к настоящему времени накоплено достаточно большое количество экспериментальных данных, интерес к изучению вязкости жидких металлов не ослабевает. Это связано с тем, что данные по вязкости многих жидких сплавов, особенно чистых

металлов, полученные разными авторами, сильно различаются как по абсолютным значениям, так и по характеру температурной зависимости. Обзор данных по вязкости жидкого кобальта [1] показал, что различия значений вязкости, полученных разными авторами, достигают 30 %. Большинство исследований вязкости жидкого кобальта, приведенных в работе [1], было проведено методом крутильных колебаний. В данном методе цилиндрический тигель, содержащий исследуемую жидкость, подвешивают на жесткой металлической нити и сообщают ему крутильные колебания относительно вертикальной оси. В ходе опыта проводится измерение логарифмического декремента затухания и периода колебаний тигля с исследуемой жидкостью. При постановке эксперимента могут быть реализованы два типа граничных условий [2]: в первом случае жидкость, находящаяся в тигле, контактирует с боковой поверхностью и дном тигля (одна торцевая поверхность трения), верхняя граница расплава является свободной; во втором – жидкость дополнительно соприкасается с верхней крышкой тигля (две торцевых поверхности трения). Обычно в эксперименте реализуются граничные условия с одной торцевой поверхностью трения. Ранее в работах [3-4] на примере жидких сплавов Co-B было показано существенное влияние на результаты измерения вязкости, проводимых методом крутильных колебаний, состояния поверхности расплава. На поверхности расплава может формироваться вязкая пленка, которая выполняет роль второй торцевой поверхности трения. Наблюдение наличия такой пленки в ходе эксперимента практически невозможно, поэтому при обработке опытных данных выбор граничных условий на поверхности расплава является неоднозначным. Отмеченное может привести к неправильным расчетным значениям вязкости, а в некоторых случаях и к появлению ложных аномалий на поллитерах вязкости [4].

В связи с этим в данной работе было проведено исследование температурной зависимости вязкости жидкого кобальта методом крутильных колебаний при реализации в эксперименте обоих типов граничных условий.

Кинематическую вязкость (ν) определяли на автоматизированной установке [5] в защитной атмосфере гелия в цилиндрических тиглях из BeO. Измерения и расчет вязкости проводили по трем схемам: **схема I-I** – измерения проводили в условиях эксперимента со свободной верхней границей жидкого металла и рассчитывали вязкость с учетом одной торцевой поверхности трения; **схема I-II** – измерения проводили в условиях эксперимента со свободной верхней границей жидкого металла и рассчитывали вязкость с учетом двух торцевых поверхностей трения (эти условия эксперимента реализуется при формировании на верхней границе жидкого металла вязкой оксидной пленки); **схема II-II** – измерения проводили в условиях эксперимента с крышкой [4] на верхней границе исследуемой жидкости, и вязкость рассчитывали с учетом наличия двух торцевых поверхностей трения. Погрешность определения декремента затухания составляет не более 0.4%. Общая среднеквадратичная погрешность определения вязкости для доверительной вероятности 0.95 не превышает 4 % при ошибке единичного эксперимента 2 %.

При проведении измерений в условиях эксперимента со свободной верхней границей расплава были получены различные температурные зависимости декремента затухания тигля с жидким кобальтом (рис.1). На некоторых температурных зависимостях наблюдаются особенности в виде резкого роста декремента затухания в режиме охлаждения ниже 1550°C (рис.1б) либо резкого уменьшения значений декремента в интервале 1560-1600°C в режиме нагрева (рис.1в). Температурные зависимости, представленные на рис.1а и рис.1г, имеют монотонный характер, но существенно различаются по значениям.

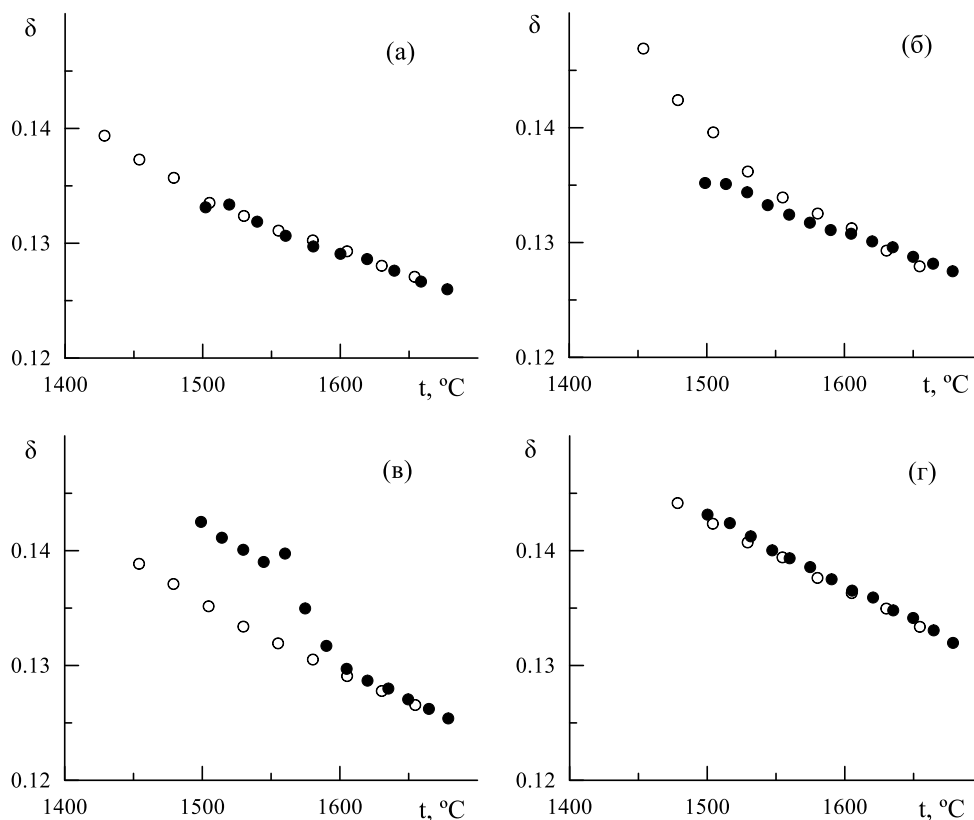


Рис. 1. Температурные зависимости декремента затухания подвесной системы вискозиметра с жидким кобальтом, полученные в эксперименте со свободной поверхностью расплава, где ● – нагрев, ○ – охлаждение

По результатам этих измерений были проведены расчеты вязкости с учетом наличия одной (схема эксперимента I-I) и двух (схема – I-II) торцевых поверхностей трения (рис.2). Из рис.2 видно, что температурная зависимость вязкости, приведенная на рис.2а (схема эксперимента I-I), практически совпадает с температурной зависимостью на рис.2г, полученной по схеме эксперимента I-II. На рис. 2б и 2в можно выделить монотонные температурные зависимости вязкости, полученные в предположении изменяющихся в ходе эксперимента граничных условий, которые хорошо согласуются с температурной зависимостью, приведенной на рис.2а.

Температурные зависимости вязкости, полученные по схеме эксперимента II-II, имеют монотонный характер и хорошо воспроизводятся при повторных измерениях (рис.3). По абсолютным значениям вязкости они хорошо согласуются с политермами, выделенными сплошными линиями на рис.2.

На основе результатов данных исследований можно полагать, что различия значений вязкости связаны с образованием на поверхности жидкого кобальта вязкой пленки, предположительно оксидной, которая выступает в качестве второй торцевой поверхности трения. Температурные зависимости декремента, приведенные на рис.1а и рис.1г, получены в условиях эксперимента, соответственно, без оксидной пленки и с оксидной пленкой на верхней границе образца. Особенности на температурных зависимостях декремента затухания, отмеченные на рис.1б, в, по-видимому, связаны с изменением состояния поверхности жидкого металла в ходе эксперимента, т.е. с образованием (рис.1б) или с исчезновением (рис.1в) вязкой пленки на поверхности расплава.

В эксперименте, проводимом по схеме II-II, граничные условия не изменялись. Значения вязкости жидкого кобальта в этих условиях эксперимента определены наиболее достоверно.

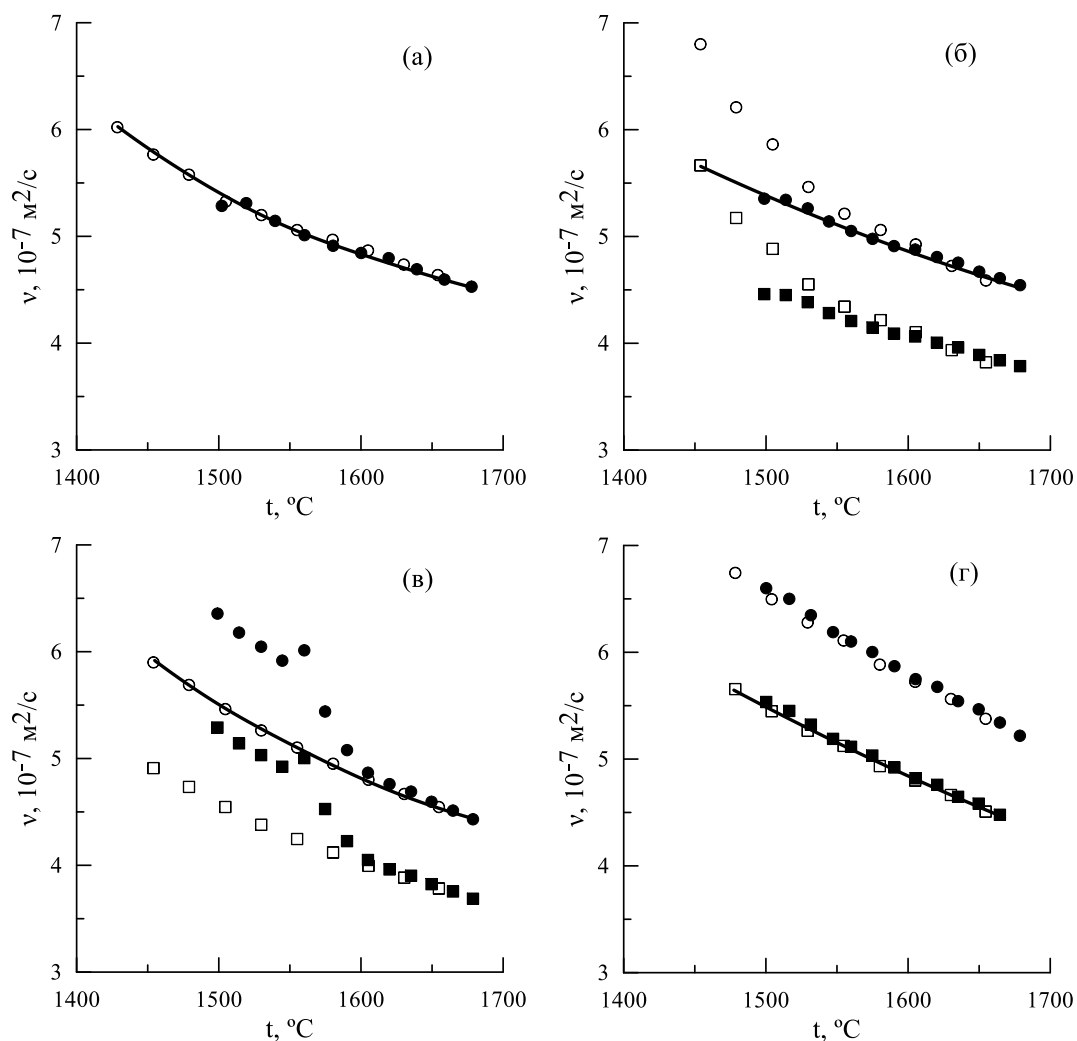


Рис. 2. Температурные зависимости кинематической вязкости жидкого кобальта, полученные в эксперименте по схеме I-I (● – нагрев, ○ – охлаждение) и схеме I-II (■ – нагрев, □ – охлаждение).

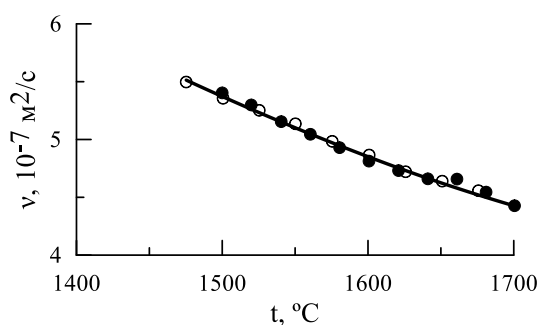


Рис. 3. Температурная зависимость кинематической вязкости жидкого кобальта, полученная в эксперименте по схеме II-II, где ● – нагрев, ○ – охлаждение.

Наличие оксидной пленки на поверхности расплава так же может быть одной из основных причин различия значений вязкости, полученных разными авторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Assael, I. J. Armyra et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **41** (2012) 033101.

2. Швидковский Е.Г. *Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов*. М.: Гостехиздат, 1955.
 3. Бельтюков А.Л. и др. *Расплавы*. **6** (2009) 19.
 4. Олянина Н.В. и др. *Расплавы*. **2** (2012) 83.
 5. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. *ПТЭ*. **2** (2008) 155.
-

РОЛЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Исаков М.Э., Гаджимагомедов С.Х.,
Рабаданов М.Х., Фараджева М.П., Мурлиев Э.К.

*Дагестанский государственный университет, РФ, 367000,
Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43а. E-mail: dairpalchaev@mail.ru*

Явление электросопротивления материалов обусловлено рассеянием носителей заряда на нарушениях строгой периодичности потенциала решетки атомов за счет тепловых возбуждений при $T > 0\text{K}$ и присутствия различного рода статических дефектов. Энергия элементарных зарядовых возбуждений, возникающих при приложении внешнего электрического поля, в результате взаимодействия с нарушениями строгой периодичности потенциала передается решетке. Решетка излучает эту энергию – джоулева теплота. Заметим, эта энергия выделяется не мгновенно. Для каждого материала характерна определенная инерционность процесса при формировании излучаемой атомами энергии, связанная с соответствующим вкладом ангармонизма колебаний. Подобный механизм [1-3] приводит к различной конечной фононной теплопроводности материалов. При гармонических колебаниях фононная теплопроводность бесконечна. Электросопротивление чистых, бездефектных металлов равно нулю при температуре $T \approx 0\text{K}$ в результате приобретения блоховскими функциями носителей заряда свойство симметрии [4] периодического потенциала. Потенциал межатомного взаимодействия при этой температуре можно считать симметричным, чем и обеспечивается строгая периодичность потенциала решетки атомов, совершающих нулевые колебания. В этом случае ангармонический вклад, определяющий диссипацию энергии колебаний атомов и решетки в целом, близок к нулю. Вероятность перехода к состоянию с нулевым сопротивлением возрастает при понижении температурной хаотизации колебания атомов и приближении потенциала межатомного взаимодействия, в целом по решетке, к состоянию строгой симметричности. Поскольку ангармонизм колебаний, обуславливающий рассеяние энергии решетки приводит и к неравенству нулю коэффициента теплового расширения (КТР) [3], то эффект строгой симметричности этого потенциала, выше 0K , следует ожидать, для многих материалов [5], при инверсии знака КТР. Симметричность потенциала межатомного взаимодействия, в целом по решетке, при $T \neq 0\text{K}$, так же как и при $T \approx 0\text{K}$, обеспечивает наивысшую добротность системы атомов и снижение рассеиваемой энергии при соответствующих колебаниях атомов. Свободные носители заряда или «фиктивные» заряды в оксидах, наличие, которых связывается с проводимостью материалов в случае $T \neq 0\text{K}$, так же как и при $T \approx 0\text{K}$, участвуют в обеспечении равенства сил межатомного притяжения и отталкивания. Равенство нулю КТР означает, что ангармонизм колебаний решетки атомов, в целом, в данном равновесном состоянии системы равен нулю, т.е. потенциал межатомного притяжения равен потенциалу их отталкивания. При этом полная энергия системы должна сохраняться. Казалось бы, система в этом состоянии не должна была излучать. Однако на практике такого эффекта при температуре инверсии знака КТР не наблюдается. Это

объясняется тем, что инверсия знака линейного (так же, как и объемного) КТР характерна для решетки атомов в целом в результате усреднения эффектов, связанных с особенностями строения соответствующих решеток. Тогда как потенциал непосредственного межатомного взаимодействия a_{p10i} асимметричен. Эта асимметрия обеспечивает поглощение и излучение энергии в относительно замкнутой системе атомов, каковой является конденсированное состояние. Таким образом, вероятность рассеяния элементарных зарядовых возбуждений, возникающих при приложении внешнего электрического поля, определяется как температурной хаотизацией колебаний атомов, так и инерционностью процесса формирования излучаемой атомами энергии. Последнее, задается соответствующим вкладом ангармонизма колебаний.

Эти представления адекватны модели, представленной авторами работы [4], для развития теории электрон-фононного взаимодействия. В этой модели для нахождения матричного элемента, отражающего искажения кристаллического потенциала элементарными тепловыми возбуждениями, предусматривается наличие макро- и микро полей. Первое рассматривается как среднее по решетке, а второе обеспечивает периодичность в области усреднения, отличающуюся от потенциала идеальной решетки.

Роль температурной хаотизации колебаний при формировании потенциала рассеяния носителей заряда ясна, поскольку имеется хорошо проработанная теория электросопротивления проводников, рассматривающая возрастание хаотизации тепловых возбуждений решетки атомов. Однако она не позволяет проводить количественные оценки без привлечения эмпирических данных по другим свойствам даже для простых металлов. Более того, наблюдается кризис этой теории в вопросах установления природы сверхпроводимости и интерпретации отрицательного температурного коэффициента электросопротивления некоторых металлических сплавов [6]. Это, как мы покажем ниже, может быть связано с тем, что используемый в этой теории потенциал неадиабатичности, нарастание которого характеризует температурную зависимость электросопротивления, не включает части неадиабатичности, связанной с изменением межатомного расстояния. Пренебрежение этой частью, до последнего времени, связывалось с малостью изменения объема решетки (~10%) от 0К до температуры плавления по сравнению с изменением удельного электросопротивления (на семь и более порядков) в этом же интервале температур. В то же время, изменения объема всего на десять процентов приводят к разрушению решетки, и можно легко себе представить, что настолько же порядков величины должна измениться константа (для каждого равновесного состояния) теоретического деформационного потенциала [4], связанного с деформацией решетки.

Из теоремы вириала для конденсированных сред [7]:

$$3PV/2 = 2E_k + E_p \quad (1)$$

следует, что относительное изменение полной энергии ($E=2E_k+E_p$) тепловых возбуждений решетки атомов, с точностью определения выражения (1), равно коэффициенту объемного теплового расширения (β_i) для каждого i -того равновесного состояния:

$$\beta(T)_i \cdot T_i = (dE/EdT)_i \cdot T_i, \quad (2)$$

откуда видно, что объемная термическая деформация в выражении (2) при каждой температуре T_i равна производной относительного значения полной энергии E по температуре при T_i . Поскольку рост относительного значения полной энергии $(dE/EdT)_i$ происходит в результате роста тепловых возбуждений, то связь температурной зависимости электросопротивления с температурной зависимостью КТР оказывается очевидной. Правая часть уравнения (2), на практике, иногда принимает отрицательные значения, следовательно, и левая часть может принять отрицательные значения. В этом случае следует ожидать не повышение, а снижение эффекта рассеяния элементарных зарядовых возбуждений с увеличением температуры. В связи с чем, представляются интересными вопросы: какова роль β в формировании потенциала рассеяния носителей заряда и, что следует ожидать в

случаях, когда β претерпевает инверсию знака и приобретает отрицательные значения? Таким образом, оказывается, что наш второй вопрос имеет основание, так как из принятой модели, на которой основывается теория электросопротивления, не следует переход проводников в сверхпроводящее состояние и это может быть потому, что пренебрегается факт изменения объема решетки. Роль β в формировании потенциала рассеяния носителей заряда, т.е. рассмотрение первого вопроса, нами представлена в работах [8,9]. На большом числе проводников (более 30 металлов и сплавов) показано, что удельное электросопротивление, абсолютное значение которого сложным образом (от $\rho \sim T^5$ до $\rho \sim T^{-1}$) изменяется на семь и более порядков в интервале от 0К до температуры плавления, описывается уравнением:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho^{ph} = \rho_0 + \rho^* \beta T, \text{ или } \rho^{ph} / \beta T = \rho^* = const. \quad (3)$$

Здесь ρ_0 – остаточное электросопротивление при $T = 0\text{K}$; ρ^{ph} и ρ^* – фононное (динамическое) и характеристическое электросопротивления соответственно; $\beta T = (dV/VdT)$ – термическая деформация. Интерпретация этой связи на основе феноменологической теории представлена в [8]. Заметим, эта связь выполняется вплоть до сверхпроводящего перехода.

Приведем физические соображения о связи $\rho^{ph}(T)$ с βT в рамках микроскопической теории фононного электросопротивления. Исходная формула для расчета удельного электросопротивления проводников:

$$\rho^{ph} = \frac{m v_F}{n e^2 \ell_i} \quad (4)$$

где $\ell_i = 1/s_i N_i$ – длина свободного пробега, ограничиваемая рассеянием квазичастиц на тепловых возбуждениях решетки в i -том состоянии системы, здесь s_i – сечение центра рассеяния, N_i – концентрация рассеивающих центров. Характеристическая длина свободного пробега $\ell^* \approx 1/x_0$, где x_0 – межатомное расстояние. s_i определяется значением экранированного потенциала $\varphi_i = \varepsilon_i q/x_i$ иона в решетке, с которым взаимодействует квазичастица. Значение ε_i такое, что $\varepsilon \rightarrow 0$ и $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{max}$ при $T \rightarrow 0\text{K}$ и $T \rightarrow T_{max}$ соответственно. Таким условиям удовлетворяет значение относительного изменения концентрации числа обобществленных, в том числе, экранирующих зарядов $(n_0 - n_i)/n_0$, здесь n_0 и n_i – концентрации этих зарядов при температурах $T = 0\text{K}$ и $T = T_i$. Для изотропного случая и при неизменном числе обобществленных зарядов имеем:

$$\varepsilon_i = (n_0 - n_i)/n_0 = (V_i - V_0)/V_i = 3(x_i - x_0)/x_i. \quad (5)$$

Энергия взаимодействия электрона с таким потенциалом для каждого из i -тых равновесных состояний металла представляется как:

$$w_i = -\frac{3e^2 Z}{x_0} + \frac{3e^2 Z}{x_i} \quad (6)$$

а изменение этого взаимодействия с температурой, определяющее $s(\mathbf{T})$, как:

$$s_i = \left| \frac{\partial w}{\partial T} \right| = \frac{3e^2 Z}{x_i \cdot x_i} \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{3e^2 Z}{x_i} \alpha_i = \frac{e^2 Z}{x_0 + \Delta x} \beta_i \quad (7)$$

Приведенное в работе обоснование определяющей роли термической деформации решетки атомов в формировании сечения рассеяния элементарных зарядовых возбуждений в проводниках открывает перспективу решения проблем: установления природы сверхпроводимости и интерпретации отрицательного температурного коэффициента электросопротивления некоторых металлических сплавов.

Работа выполнена в рамках Гос. заданий №16.1103.2014/К № 2560 и Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Займан *Электронны и фононы*. Иностран. Лит., Москва, 1962.
2. Дж. Драбл, Дж. Голдсמיד. *Теплопроводность полупроводников*. Иностран. Лит., Москва, 1963.
3. Дж. Рейсленд. *Физика фононов*. Мир, Москва, 1975.
4. В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*. Наука, Москва, 1984.
5. G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T.H.K. Barron, N. L. Allan. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) R217.
6. В.Ф. Гантмахер *Электронны в неупорядоченных средах*. М.: Физмат. 2003.
7. Дж. Слетер. *Диэлектрики, полупроводники, металлы*. Мир, Москва, 1969
8. I.M. Abdulagatov, Zh.Kh. Murlieva., D.K. Palchaev et.al. *J. of Physics and Chemistry of Solids*. **68** (2007) 1713.
9. Д.К. Палчаев, Ж.Х.Мурлиева, К.К. Казбеков. *Ж. ТВТ*. 45 **5** (2007).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СМЕСЕВЫХ ФРЕОНОВ

Расчектаева Е.П., Верба О.И., Станкус С.В.

*Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад.
Лаврентьева, 1. E-mail: stankus@itp.nsc.ru*

Задачи сохранения озонового слоя Земли и снижения последствий глобального потепления ужесточили требования к хладагентам, повсеместно используемым в холодильной и теплонасосной технике, кондиционировании воздуха, фармацевтике и аэрозольных производствах. Широко используемые в настоящее время хладагенты требуют своевременной и обоснованной, с точки зрения технических характеристик, замены.

Запрещенный к применению по всему миру фреон R-12 до сих пор используется в холодильном оборудовании и доступен в открытой продаже. Для замены R-12 были предложены переходные смеси на основе фреона R-22 (например, R-406A, R-409A, R-415A). Процедура замены в существующем оборудовании проста, легка, экономична, не приводит к снижению эксплуатационных характеристик. В России R-22 разрешен к применению до 2030 года. Для его замены уже предложены озонобезопасные смеси, такие как R-407C. Для расчета эксплуатационных показателей и проектирования нового оборудования требуется точная информация по теплофизическим свойствам хладагентов, в том числе по теплопроводности. Однако для новых смесей такая информация зачастую охватывает не все области параметров состояния либо отсутствует.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование теплопроводности (λ) смесевых хладагентов в паровой фазе в интервалах температур 300–425 К и давлений 0.1–2.1 МПа, определение температурной зависимости теплопроводности на линии конденсации и в идеально-газовом состоянии, а также обобщение полученных данных для дальнейшего прогнозирования теплопроводности новых смесевых озонобезопасных хладагентов.

Измерения теплопроводности были выполнены стационарным методом коаксиальных цилиндров. Подробно методика измерений и экспериментальная техника описаны в [1]. Измерительная ячейка состояла из двух вертикально расположенных соосных никелевых цилиндров: внешний длиной 140 мм, внутренний – 101.3 мм. Ширина кольцевого зазора между цилиндрами составляла 0.366 ± 0.005 мм. Абсолютные температуры цилиндров и температурный перепад между ними измерялись медь-константановыми термопарами. Данная установка отличается от аналогов тем, что внутри измерительной ячейки не

предусмотрены охранные нагреватели и другие устройства, предназначенные для компенсации утечек тепла с торцов внутреннего цилиндра и выравнивания температурного поля по его длине. Влияние свободных торцов в работе учитывалось введением поправок [1]. Тарировка установки проводилась на аргоне чистотой 99.998 об. %. Расхождение со справочными данными не превышало 1%. Перед началом эксперимента установка вакуумировалась до давления 150–225 мкПа. Для того, чтобы избежать изменения в составе смеси, заполнение измерительной ячейки происходило из жидкой фазы. Погрешность экспериментальных данных по теплопроводности составляла 1.5–2.5%, температуре – 0.05 К, давлению – не более 4 кПа.

В работе исследовались 6 смесевых хладагентов (таблица). Теплопроводность газовой фазы измерялась на квазиизотермах.

Таблица. Исследованные смесевые хладагенты

Хладагент	Интервал температур, К	Интервал давлений, МПа
R-407C (23 % R-32, 25 % R-125, 52 % R-134a)	303–425	0.1–2.1
R-409A (15 % R-142b, 25% R-124, 60% R-22)	306–425	0.1–1.3
R-415A (50% R-22, 50% R-125a)	308–415	0.1–1.7
R-406A (55% R-22, 41% R-142b, 4% R-600a)	308–424	0.1–1.5
R-134a/ R-227ea (38,5 % / 61,5 %)	308–419	0.1–1.2
R-134a/ R-227ea (11, 2 %/88,8 %)	308–425	0.1–2.1

Первичные данные обрабатывались эмпирической зависимостью [1]:

$$\lambda(p,T) = a_0 + a_{10} \frac{T}{100} + a_{20} \frac{100}{T} + p(a_{11} \frac{T}{100} + a_{21} \frac{100}{T}) + p^2(a_{12} \frac{T}{100} + a_{22} \frac{100}{T}), \quad (1)$$

где T – температура в К, p – давление в МПа, λ – в мВт/(м·К).

Результаты эксперимента представлялись в виде изотерм $\lambda = f(p,T)$. В качестве примера на рис. 1 приведены экспериментальные данные для хладагента R-407C. Видно, что теплопроводность газообразного R-407C на изотермах практически линейно увеличивается с ростом давления. Для других смесей получен аналогичный результат.

Теплопроводность на линии конденсации λ_d и идеально-газовая теплопроводность λ_0 (при $p_0 = 0.101325$ МПа) были рассчитаны двумя способами: экстраполяцией изотерм теплопроводности паров хладагента на линию конденсации или к давлению p_0 , а также расчетом по обобщающему уравнению (1). Давление пара на линии конденсации определялось по [2]. Сопоставление показало, что значения теплопроводностей, получаемые двумя способами, совпадают в пределах случайной погрешности 1.5–2.5 %. В дальнейшем для сохранения единства описания свойств во всей области параметров был выбран второй способ расчета.

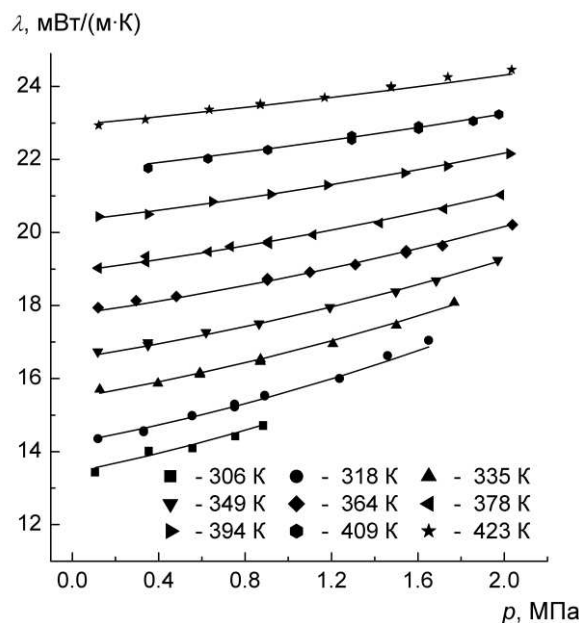


Рис.1. Экспериментальные данные по теплопроводности смеси R-407C в паровой фазе.

Зависимости $\lambda_d(T)$ и $\lambda_0(T)$ описываются уравнениями:

$$\lambda_d = b_1 + b_2 \cdot T + b_3 \cdot T^2, \quad (2)$$

$$\lambda_0 = c_1 + c_2 \cdot T + c_3 / T, \quad (3)$$

Используя экспериментальные данные по идеально-газовой теплопроводности чистых компонентов, были рассчитаны величины λ_0 исследованных смесевых хладагентов в аддитивном приближении, по уравнению Васильевой (Модификация Мэсона и Саксены – MMS; модификация Линдсея и Бромли – MLB), методом Брокау (бинарные смеси). Во всех случаях отклонения от экспериментальных данных достигали 7%, что значительно больше оцениваемых погрешностей измерений. По этой причине была предпринята попытка получения эмпирического выражения, описывающего температурную зависимость идеально-газовой теплопроводности данного класса хладагентов.

Оказалось, что в координатах $\lambda_0/\lambda_0(0,7T_c) - D(D_2)/T$ (D – для группы смесей на основе R-22, D_2 – для группы смесей на основе R-125) все первичные данные укладываются на одну кривую (рис. 2) со среднеквадратичным отклонением 0.8 % (1.9 %), соответственно.

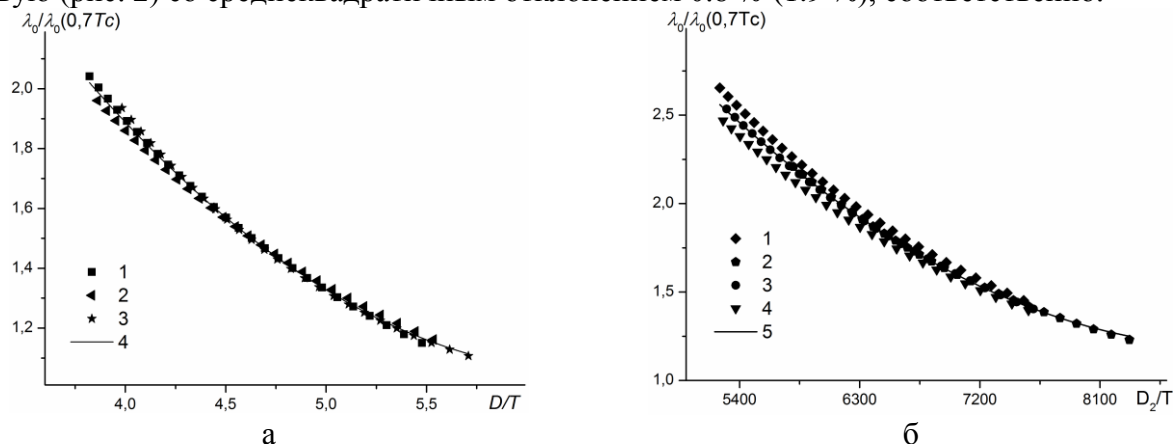


Рис. 2. Зависимость приведенной теплопроводности от температуры:

а) 1 - R-406A; 2 – R-409A; 3 – R-415A; 4 – (4);

б) 1 – R-404A, 2 – R-407C, 3 – R-410A, 4 – R-507A, 5 – (5).

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_0(0.7T_c)} = 7.161 - \frac{D}{T} \left(1.925 + 0.1516 \frac{D}{T} \right), \quad (4)$$

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_0(0.7T_c)} = 8.720 - \frac{D_2}{T} (0.001643 - 8.9612 \cdot 10^{-8} \frac{D_2}{T}). \quad (5)$$

В (4), (5) T_c – критическая температура в К, $D = \frac{10^6}{\mu^{0.1} T_c}$, $D_2 = \frac{T_c^{1.5} \rho_c}{P_c^{0.03} \mu^{0.055}}$, μ – молекулярный вес хладагента в кг/кмоль, p_c – критическое давление в МПа, ρ_c – критическая плотность в кг/м³.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.И. Верба, В.А. Груздев. *Теплопроводность гексафторпропана HFC 227ea*. Теплофизика и аэромеханика. Т.9 3 (2002) 467.
2. E. W. Lemmon, M. O. McLinden, M. L. Huber. NIST Standard Reference Database 23: *Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP*, Version 8.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, Maryland (2002).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ВОДОРОД

Соболев А.Н., Мирзоев А.А.

Южно-Уральский государственный университет,

Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76.

E-mail: andrey@physics.susu.ac.ru

Железо играет исключительную роль в жизнедеятельности человечества вследствие своих прочностных характеристик и простоты обработки. Одной из проблем, возникающих при использовании его в производстве, является т.н. «водородное охрупчивание» – процесс уменьшения вязкости или пластичности металла вследствие присутствия атомарного водорода [1]. Данный эффект, впервые обнаруженный Пфейлем в 1926 году [2], интенсивно изучается с конца 1940-х годов. Современное понимание процесса водородного охрупчивания сводится к следующему: атомы водорода внедряются в металл, находящийся либо в жидком, либо в твердом агрегатном состоянии. Первый механизм известен как внутреннее охрупчивание; в этом случае металл становится перенасыщенным водородом сразу после затвердевания. Второй механизм – внешнее охрупчивание – включается во время тепловой обработки при высокой температуре, в процессе нанесения гальванического покрытия и т.д. [1] После внедрения атомы водорода диффундируют по направлению к внутренним дефектам кристаллической решетки, являющимся центрами внутренних напряжений. Там они накапливаются и впоследствии становятся причиной роста и распространения трещин [3].

Вследствие того, что большинство металлургических процессов включают в себя доведение металла до жидкого агрегатного состояния, представляется интересным проследить эволюцию атомов водорода в расплаве железа при внутреннем охрупчивании. Известно, однако, что атомы водорода вследствие своих малых размеров практически незаметны при экспериментальных исследованиях атомной структуры материалов методами дифракционного рассеяния, и поэтому наиболее подходящим подходом к такому

исследованию является компьютерное моделирование методами молекулярной динамики. Этот подход и был принят в настоящей работе.

Молекулярная динамика – метод компьютерного моделирования физического движения частиц вещества при их многочастичном взаимодействии. В классической молекулярной динамике силы между частицами определяются выбранным типом потенциала, в то время как в первопринципной взаимодействии рассчитывается на основании квантовомеханических методов, таких, как теория функционала плотности. Данный метод является более точным, и поэтому был использован.

В работе проводилось исследование расплавов системы железо-водород методами первопринципной молекулярной динамики, реализованными в пакете SIESTA [4]. Для исследования были выбраны модели, состоящие из 256 атомов железа с 0,4, 4 и 5 ат.% водорода при температуре 1923 и 2573К и плотности, соответствующей экспериментальной при нормальном атмосферном давлении. Интегрирование электронной плотности проводилось только по Γ -точке; использовалось разложение электронной плотности по «стандартному» DZP-базису атомных орбиталей, что соответствует 23 атомным орбиталям на атом исследуемой системы. Система находилась в движении на протяжении 2-3 нс; временной шаг моделирования составлял 1 фс.

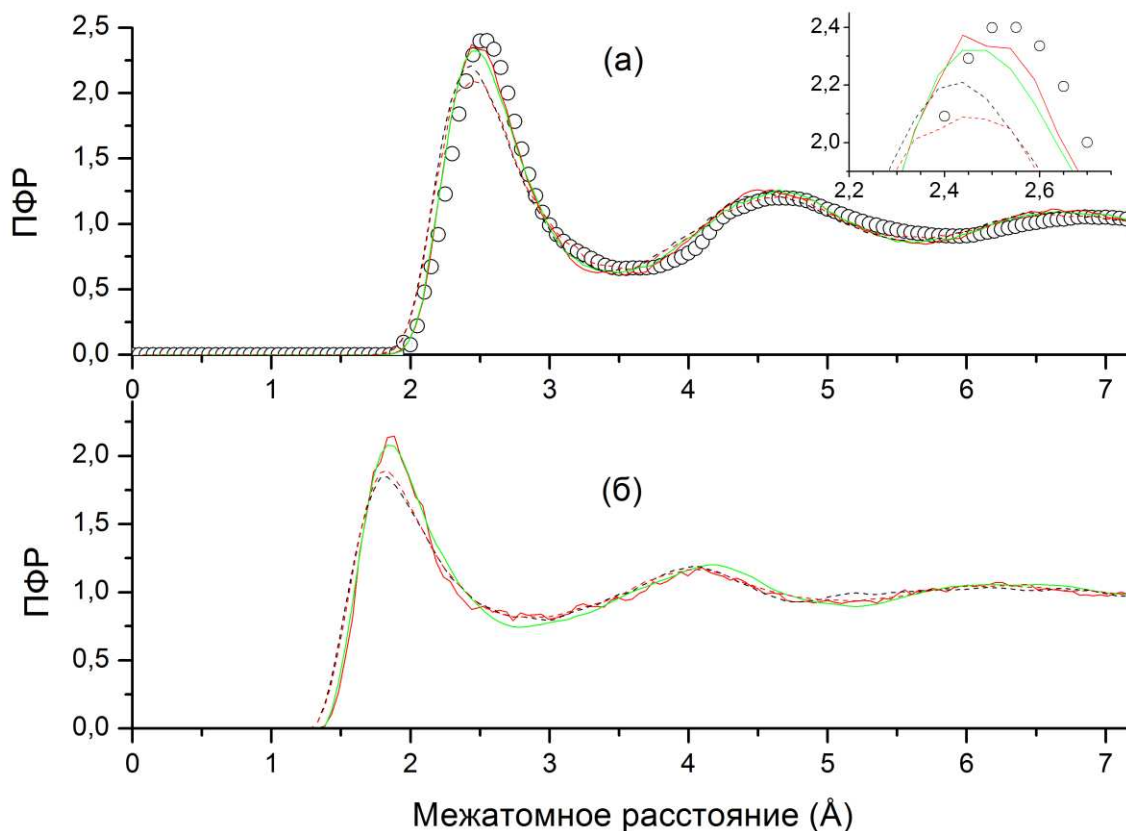


Рисунок 1. Парциальная радиальная функция распределения расплавов системы Fe-H: (а) – Fe-Fe, (б) – Fe-H. Пустые круги – результаты эксперимента для расплава чистого железа [5]. Сплошные линии – результаты моделирования при 1923К, прерывистые – результаты моделирования при 2573К. Черная линия – 0,4 ат.% Н, красная – 4 ат.% Н, зеленая – 5 ат.% Н. На врезке показан увеличенный первый максимум кривой ПФР

На рис. 1 показана парциальная радиальная функция распределения (ПРФР) для пар Fe-Fe и Fe-H при разных температурах и концентрациях водорода (ПРФР для пары H-H не показана вследствие недостатка статистики). Видно, что для пары Fe-Fe положение и форма первого максимума при температуре 1923К практически полностью повторяет экспериментальную

кривую, полученную для расплава чистого железа при той же температуре Васедой [5] методом дифракции рентгеновских лучей. При температуре 2573К первый максимум ПРФР уширяется и становится ниже, что соответствует нарастанию беспорядка в структуре расплава при нагревании. Также интересен тот факт, что первый минимум и последующие максимумы ПРФР находятся левее, чем соответствующие экстремумы экспериментальной кривой. Это может быть связано с тем фактом, что присутствие локальных магнитных моментов на атомах железа заставляет переоценивать межатомные взаимодействия большого радиуса действия [6], и, как следствие, преувеличивать равновесную плотность атомной модели. Таким образом, из рис. 1а видно, что водород никак не меняет атомную структуру расплава железа.

Аналогичные температурные изменения можно проследить и по положению первого максимума ПРФР для пары Fe-H. Ближний атомный порядок водорода можно восстановить, исходя из того, что положение первого максимума РФР составляет $1,83\text{\AA}$. Из работ по моделированию раствора водорода в твердом железе (см., например, [7]) известно, что в ОЦК-решетке железа водород вследствие своего малого размера занимает тетраэдрическую пору. Если принять во внимание тепловое расширение железа и определить равновесную плотность расплава при температуре 2573К (например, используя данные из [8]), можно получить равновесный параметр решетки для ОЦК-решетки железа (не существующей при данных термодинамических условиях), и характерное расстояние до тетраэдрической поры в такой решетке. При указанной температуре характерное расстояние от атома железа до тетраэдрической поры составляет $1,723\text{\AA}$, что близко к положению первого максимума ПРФР. Этот факт позволяет сделать вывод, что ближнее атомное окружение атома водорода в жидком железе должно напоминать тетрагональную пору ОЦК-железа. Для подтверждения этой гипотезы нами был проведен статистико-геометрический анализ ближнего атомного окружения атомов водорода методами разбиения Вороного.

Работа была выполнена при содействии фонда РФФИ (проект № 14-03-00618).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Металлы и сплавы. Справочник.* Под редакцией Ю.П. Солнцева. «Профессионал», СПб, 2003.
2. L. V. Pfeil, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **112** (1926) 182.
3. C. Borchers, T. Michler, A. Pundt, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 11.
4. J. Soler et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 2745.
5. Y. Waseda. *The structure of non-crystalline materials.* McGraw-Hill, NY, 1980
6. P.-W. Ma et al, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 073908.
7. A. T. Paxton, C. Elsässer, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 235125.
8. M. J. Assael et al, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35** (2006) 285.

ВЛИЯНИЕ НЕУПРУГИХ СТОЛКНОВЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛАЗМЕ

Жданов В.М., Степаненко А.А.

Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», Россия, 115409, г.

Москва, Каширское ш., 31

E-mail: quotephoton@inbox.ru

Используемая во многих технических устройствах частично ионизованная плазма характеризуется большим многообразием протекающих в них химических и физических

процессов, поскольку содержит значительное количество нейтральных частиц - молекул и атомов, вращательные, колебательные и электронные уровни которых активно возбуждаются в процессе взаимодействия частиц.

Важной особенностью такой плазмы является её неизотермичность, при которой температура электронов T_e может превышать температуру тяжелых частиц T_h . Возникающее различие этих температур может быть оценено, как известно, из уравнения баланса энергии электронов, правая часть которого оказывается пропорциональной разности температур ($T_e - T_h$) и характерной частоте обмена энергией ν_E [1,2]. Для столкновений электронов с тяжелыми частицами частота $\nu_E \sim \delta \nu$, где ν представляет характерную частоту передачи импульса при столкновениях. Для чисто упругих столкновений $\delta = 2m_e/m_h \ll 1$, где m_e , m_h – соответственно массы электронов и тяжелых частиц. В случае молекулярной плазмы, когда столкновения электронов плазмы с молекулами приводят к возбуждению их внутренних степеней свободы, величина δ может увеличиваться, что приводит к уменьшению отрыва температуры электронов от температуры тяжелых частиц. Поэтому задача определения величины этого параметра для молекулярной плазмы на основе строгой кинетической теории представляет значительный интерес.

Не менее важным является также вопрос о влиянии неупругих столкновений электронов с молекулами на коэффициенты переноса электронов, таких как коэффициенты диффузии, электропроводности и теплопроводности, которые могут быть теоретически рассчитаны только с использованием методом кинетической теории.

В настоящей работе формулируются общая система уравнений сохранения и уравнений переноса для молекулярной плазмы, получаемые на основе решения кинетического уравнения Больцмана с интегралом столкновений в форме Ван Чанга и Уленбека. При этом используется обобщенный метод моментов Грэда [3]. Наличие малого параметра m_e/m_h позволяет отделить уравнения переноса электронов от соответствующих уравнений для тяжелых частиц. Структура полученных уравнений аналогична известным уравнениям переноса электронов в плазме, частицы которой не имеют внутренних степеней свободы [3]. Однако моменты интегралов парных столкновений в правых частях уравнений содержат дополнительные члены, обусловленные вкладом неупругих столкновений электронов. Соответствующие поправки могут быть вычислены до конца в явном виде, если известны соответствующие сечения столкновений электронов, приводящих к возбуждению вращательных, колебательных и электронных степеней свободы. Как показывают конкретные оценки для области давлений и температур, характерной для молекулярной плазмы, применяемой в практических приложениях, наиболее существенным оказывается влияние неупругих столкновений электронов свободы молекул на величину параметра δ , а также на упомянутые выше коэффициенты переноса электронов, связанное с возбуждением вращательных степеней свободы молекул.

В качестве примера в работе оценивается влияние неупругих столкновений электронов с молекулами на величину интересующих нас параметров для случая молекулярной азотной плазмы. При этом оказывается, что величина параметра δ для не слишком больших отклонений T_e от T_h при $T_h \sim 0.1 - 0.5$ эВ может увеличиваться в 2-3 раза по сравнению со случаем чисто упругих столкновений частиц. Для коэффициента электропроводности такой плазмы относительная поправка за счет неупругих столкновений может составлять величину порядка 2-3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Митчнер, Ч. Кругер. *Частично ионизованные газы*. Издательство «Мир», Москва, 1976.

2. А.В. Елецкий, Л.А. Палкина, Б.М. Смирнов. *Явления переноса в слабоионизованной плазме*. Атомиздат, Москва, 1975.
3. В.М. Жданов. *Явления переноса в многокомпонентной плазме*. Физматлит, Москва, 2009.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖИДКОМ АМОРФООБРАЗУЮЩЕМ СПЛАВЕ $Fe_{82}V_{18}$ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Суслов А.А., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.
ФГБУН ФТИ УрО РАН, Россия, 426000. E-mail: alalsuslov@mail.ru

Система Fe-V является классической для изучения структуры и свойств жидкого состояния. Исследование в расплаве плотности, электросопротивления, вязкости показывают существование особенностей связанных со структурными изменениями в нем. При сверхбыстрой закалке сплавов Fe-V из жидкого состояния может образовываться аморфная структура. При кристаллизации аморфной фазы, фазовый состав образующихся кристаллов определяется составом и температурой обработки. Принимая во внимание близость структуры аморфного сплава с переохлажденным расплавом [1], представляет интерес к исследованию особенности фазообразования при кристаллизации аморфных сплавов полученных от различных структурных состояний расплава. В связи с этим в работе изучались кинематическая вязкость расплава $Fe_{82}V_{18}$, процесс кристаллизации быстро закаленных лент полученных от разных температур расплава.

Кинематическую вязкость расплавов измеряли методом затухающих крутильных колебаний цилиндрического стаканчика, наполненного жидкостью. Все измерения проводили в защитной атмосфере гелия в режиме нагрева и последующего охлаждения [2]. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из Al_2O_3 . Для исключения образования поверхностных оксидов использовали крышку, которая плотно прилегает к расплаву и образует вторую торцевую поверхность. Быстро закаленные ленты $Fe_{82}V_{18}$ получали методом спиннингования на вращающемся медном диске в проточной атмосфере аргона от разных температур расплава после изотермической выдержки в течение 20 минут при каждой температуре. Процесс кристаллизации полученных лент исследовали с помощью проведения последовательных нагревов (от 350 до 900 °C с шагом 50 °C) в температурной камере НТК 1200 дифрактометра Bruker Advance. Фазовый анализ проводился с помощью программ EVA и Topas 4,2.

На политермах вязкости расплава в режиме нагрева наблюдается резкое изменение вязкости в интервале 1420 – 1460 °C, при последующем охлаждении наблюдается гистерезис вязкости. Такое поведение температурной зависимости вязкости расплава обусловлено, по-видимому, структурным изменением в жидком состоянии при характерной температуре T^* . При этом можно выделить низкотемпературное (от температуры плавления до T^*) и высокотемпературное (выше T^*) структурные состояния расплава. В режиме охлаждения высокотемпературное состояние расплава может сохраняться вплоть до его кристаллизации, что приводит к гистерезису на политермах вязкости.

Полученные быстро закаленные ленты $Fe_{82}V_{18}$ (таблица 1) являются аморфными со свободной стороны и аморфно-кристаллические с небольшой долей кристаллической фазы с контактной стороны. Очевидно, что образование кристаллов определяется условиями реализующимися в расплаве на закалочной стороне ленты [3]. Поэтому, чтобы не рассматривать влияние факторов связанных с условиями закалки на диске, рентгенограммы последовательных нагревов были получены со свободной стороны лент.

опыт	T закалки, °C	толщина, мкм
1	1300	23,7 ± 1,3
2	1400	46,7 ± 1,7
3	1500	26 ± 1,5
4	1550	26,2 ± 1,1

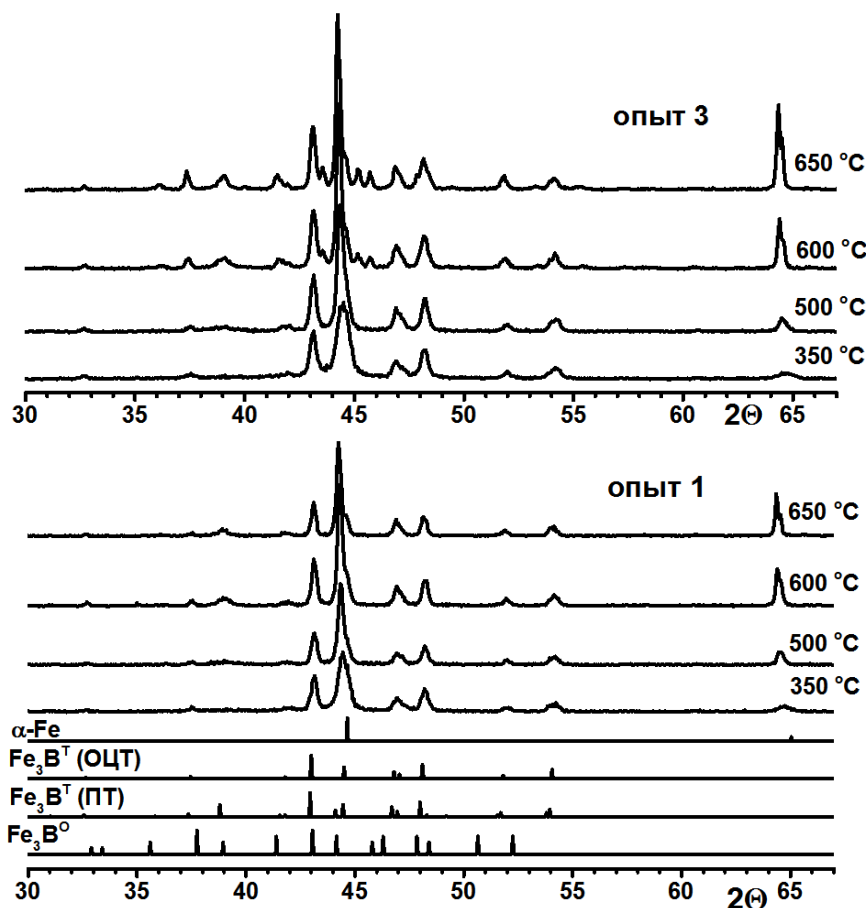


Рис. 1. Рентгенограммы свободной стороны лент опытов 1 и 3 при последовательных нагревах от 350 °C до 650 °C

На рис. 1 представлены рентгенограммы последовательных нагревов лент опытов 1 и 3. После нагрева до 350 °C ленты кристаллизуются. Кристаллическая составляющая представлена α -Fe и тетрагональным боридом Fe₃B^T с объемно-центрированной решеткой (ОЦТ). При дальнейшем нагреве до 500 °C в области углов $2\theta = 38 - 40^\circ$ начинает проявляться наплыв (гало), который при повышении температуры формируется в самостоятельный рефлекс. Согласно [4], это “упорядоченный” рефлекс (311) характеризующий образование тетрагональной фазы Fe₃B^T с простой решеткой (ПТ). Такое превращение Fe₃B^T (ОЦТ) → Fe₃B^T (ПТ) при нагреве выше 500 °C характерно для всех исследуемых лент. Но при дальнейшем нагреве в процессе кристаллизации лент наблюдаются и отличия. Так, для ленты 3 полученной от температуры закалки 1500 °C, при последовательных нагревах выше 500 °C наблюдаются дополнительные рефлексы на рентгенограммах. Их анализ показал принадлежность к орторомбическому бориду Fe₃B^O. Аналогичные данные были получены для опытов 2 и 4.

Для изучения причины формирования орторомбического борида в лентах закаленных от 1500 °С и 1550 °С выполнили рентгено-дифракционный анализ фаз образованных после нагрева до 450 °С (перед появлением $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ПТ) и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ боридов). Для каждой из лент параметры решетки фаз $\alpha\text{-Fe}$ и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ОЦТ) в пределах ошибки одинаковы для контактной и для свободной сторон. При этом, параметр решетки $\alpha\text{-Fe}$ для лент закаленных от разных температур совпадают (рис. 2 а). В тоже время, если параметр решетки, с, $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ОЦТ) борида для лент закаленных от разных температур практически не меняется, то параметр решетки, а, значительно отличается (рис. 2 б). Так для лент опытов 3 и 4 (температура закалки 1500 и 1550 °С соответственно) параметр решетки $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ОЦТ) борида значительно меньше, чем для лент опытов 1 и 2 (разница в несколько раз превышает ошибку). Кроме того, значения микронапряжений (ОЦТ) борида для лент закаленных от 1500, 1550 °С выше, по сравнению с лентами закаленными от 1300, 1400 °С, при сравнимых размерах кристаллитов. Поэтому мы предполагаем, что $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ОЦТ) борид образованный в лентах опытов 3 и 4 является искаженным.

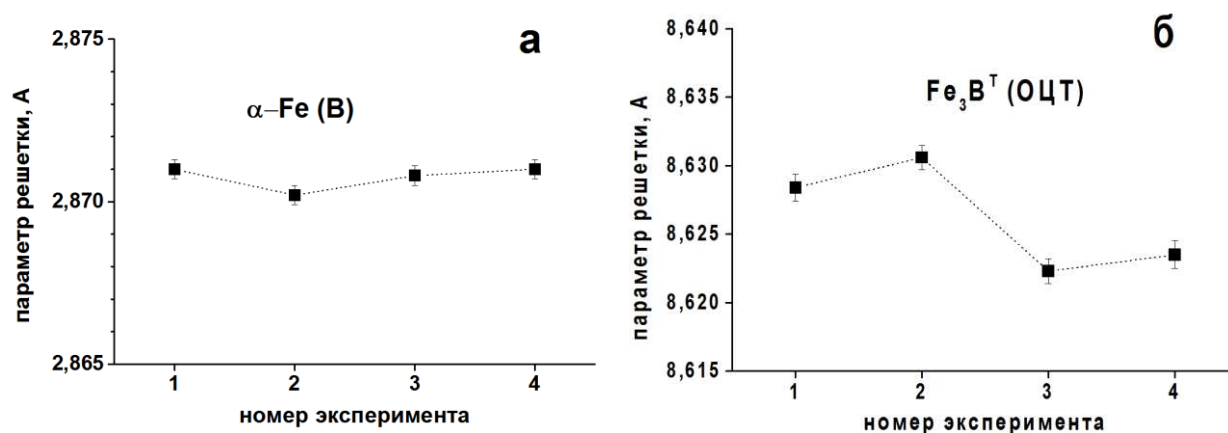


Рис. 2. Значения параметров решетки фаз для свободной стороны лент после нагрева до 450 °С, где: а - параметр решетки $\alpha\text{-Fe}$; б - параметр решетки, а, борида Fe_3B (ОЦТ)

Таким образом, видим, что в процессе кристаллизации аморфного $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ сплава образование орторомбического борида происходит только в лентах закаленных от 1500 °С и 1550 °С. В соответствии с данными по вязкости, эти температуры закалки соответствуют высокотемпературному структурному состоянию расплава, в то время как ленты закаленные от 1300 и 1400 °С получены из низкотемпературного структурного состояния. И эти состояния расплава отличаются между собой структурой ближнего порядка. Следовательно, нагрев таких аморфных лент может приводить к различию в механизме кристаллизации. Ленты закаленные от разных температур расплава после нагрева до 350 °С кристаллизуются с образованием $\alpha\text{-Fe}$ и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ОЦТ) с различными параметрами решетки. Искаженный (ОЦТ) борид формируется в лентах закаленных из высокотемпературного структурного состояния расплава. С увеличением температуры нагрева лент, $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ОЦТ) трансформируется в $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ПТ), а искаженный $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ОЦТ) превращается в $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ (ПТ) с орторомбическим $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$. Таким образом, образование орторомбического борида при нагреве аморфных $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ лент связано со структурным изменениям в жидком состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы* М.: Металлургия, 1987.
2. Логунов С.В., Ладьянов В.И. *Расплавы* 3 (1996) 63.
3. Волков В.А., Суслов А.А. *Металлы* 5 (2008) 90.

4. Yunus Khan, Eckart Kneller and Michael Sostarich. *Z. Metallkde* **73** 10 (1982) 624.

**ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ НФС-РАСТВОРОВ
В РАМКАХ ДЕБАЕВСКОЙ КОНТИНУАЛЬНОЙ СХЕМЫ**

Цветков О.Б., Лаптев Ю.А.

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики*

Российская Федерация, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

E-mail: max_iar@gunipt.spb.ru

Современные озонобезопасные НФС-хладагенты представляют собой в большинстве случаев бинарные, тройные и даже растворы с четырьмя компонентами [1–3]. Закономерности поведения подобных композиций, таким образом, становятся важным элементом исследований.

Использован теоретический постулат о переносе теплоты в жидкостях высокочастотными гиперзвуковыми волнами.

Для теплопроводности чистых жидкостей известно соотношение [4, 5]

$$\lambda = 2,12u(c_p\rho)^{2/3}k^{1/3}\frac{\rho_{кр}}{\rho}, \quad (1)$$

где u – скорость звука, $\rho_{кр}$ – плотность в критической точке, c_p – изобарная теплоемкость, k – постоянная Больцмана.

Последующий анализ экспериментальных данных и введение инварианта подобия A позволили представить соотношение (1) в виде [5]

$$\lambda = \lambda^* A^* f \varphi^{-2}, \quad (2)$$

где

$$A^* = \left(\frac{8,91}{A+0,3}\right)^{0,776}, \quad (3)$$

$$\lambda^* = 0,0897\left(\frac{T_{кр}}{M}\right)^{1/2}v_{кр}^{-2/3}, \quad (4)$$

$$f = 1, \text{ если } \varphi < \varphi_m, \quad (5)$$

$$f = 1 + 21\frac{\varphi_m}{\varphi}(\varphi - \varphi_m)^2, \quad (6)$$

$$\varphi_m = 0,359 + 0,056 \ln A. \quad (7)$$

Здесь λ^* – критериальная единица теплопроводности, введенная Филипповым Л.П.; $\varphi = \rho_{кр}/\rho$; $A = 100\pi$ при $\tau = 0,625$; $\pi = p/p_{кр}$; $\tau = T/T_{кр}$; $p_{кр}$, $T_{кр}$, $v_{кр}$ – соответственно давление, температура и объем в критической точке; M – молекулярная масса.

Рассмотрена возможность интерпретации уравнений (2)–(7) для оценок теплопроводности азеотропных смесей галогенопроизводных предельных углеводородов. В качестве объектов выбраны азеотропные НФС- и НСFC-растворы R502, R503, R504, R507A, R508A и квазиазеотроп R410A, в состав которых входят чистые хладагенты R13, R22, R23, R32, R115, R125, R143a и R116. Термодинамические характеристики этих смесей представлены в табл. 1 [6–14].

Таблица 1 Характеристики азеотропов и квазиазеотропа HFC-410A (R410A)

Смесь	Состав	$p_{кр}$, МПа	$T_{кр}$, К	$\rho_{кр}$, кг/м ³	M , кг/кмоль
R502	R22/R115	4,01	355,31	571,8	111,629
R503	R23/R13	4,33	292,40	564,0	87,28
R504	R32/R115	4,33	339,25	494,5	79,2
R507A	R125/R143a	3,70	343,765	490,74	98,8592
R508A	R23/R116	3,65	283,35	594,64	100,10
R410A	R32/R125	4,90	344,494	459,03	72,5854

Критериальные единицы теплопроводности приведены в табл. 2.

Таблица 2 Значения критериальных единиц теплопроводности λ^*

Смесь	$\lambda^* \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	Смесь	$\lambda^* \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	Смесь	$\lambda^* \cdot 10^3$, Вт/(м·К)
R502	4,7545	R504	6,2900	R508A	4,9490
R503	5,6950	R507A	4,8667	R410A	6,6820

Табл. 3 иллюстрирует схему расчетов для R503 и значения отклонений $\delta = 100(\lambda_T - \lambda_p^*) / \lambda_T$, %.

Таблица 3 Сопоставление расчетных значений теплопроводности (λ_p) с табличными данными (λ_T) для азеотропа HCFC-503 (хладагент R503)

t , °C	ρ , кг/м ³	φ	f	$\lambda_p \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	$\lambda_T \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	$\lambda_p^* \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	δ , %
-110	1538,0	0,3667	1	119	121	119,0	1,7
-90	1481,8	0,3806	1	110,5	109	110,5	-1,3
-70	1414,5	0,3987	1	100,7	98	100,7	-2,8
-50	1333,4	0,4230	1,011	90,4	86	89,4	-1,0
-30	1233,5	0,4572	1,062	81,3	74	76,6	-3,5
10	1104,8	0,5105	1,203	73,9	63	61,4	2,5

Поскольку расчеты показали, что значения фактора f могут быть приняты равными единице вплоть до $\varphi = 0,5105$, значения теплопроводности λ_p^* в табл. 3 и 4 соответствуют $f = 1$.

Таблица 4 Сопоставление опубликованных в литературе [2–7] значений теплопроводности (λ_T) с рассчитанными (λ_p^*) для азеотропов R502, R504, R507A, R508A и R410A

($\delta = 100(\lambda_T - \lambda_p^*) / \lambda_T$, %)

t , °C	HCFC-502		HCFC-504		HFC-507A	
	$\lambda_T \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	δ , %	$\lambda_T \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	δ , %	$\lambda_T \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	δ , %
-70	–	–	139,0	5,8	–	–
-50	–	–	126,0	5,1	–	–
-40	90,0	-0,6	–	–	–	–

-30	–		114,0	5,5	–	–
-20	81,0	-1,6	–	–	83,0	-27,5
-10	–	–	102,0	6,4	79,1	-25,5
0	74,0	0,3	–	–	75,2	-23,7
10	–	–	91,0	9,8	71,3	-21,5
20	66	2,0	–	–	67,5	-18,47
30	–	–	80,0	16,1	63,6	-14,46
40	–	–	–	–	59,7	-8,9
50	–	–	69,5	-0,7	–	–

Продолжение табл. 4

$t, ^\circ\text{C}$	HFC-508A		HFC-410A	
	$\lambda_t \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\delta, \%$	$\lambda_t \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\delta, \%$
-80	93,4	-7,7	–	–
-70	87,7	-7,7	–	–
-60	82,4	-7,2	–	–
-50	77,2	-6,2	145,6	-41,6
-30	66,9	1,8	–	–
-20	–	–	126,3	-39,8
10	–	–	107,4	-35,1
40	–	–	86,7	-25,1

Оценки соответствия вычисленных значений с литературными данными для азеотропов R502 и R503 вполне обнадеживающие. Отклонения для R410A достигают 40 %, для R507A – 20 % и более. Для азеотропов R504 и R508A погрешность прогнозов находится в диапазоне $\pm 10\%$.

Для растворов теория должна учитывать дополнительный механизм рассеяния носителей на флуктуациях концентрации. Развитием подобных представлений стало классическое соотношение Филиппова–Новоселовой [4, 5] и соотношение, интерпретирующее так называемую «избыточную» теплопроводность смеси [7]

$$\delta\lambda = |\lambda_p - \lambda_{ад}| \quad (8)$$

в виде

$$\delta\lambda = \beta\lambda_{ад}\xi_1\xi_2\xi_3, \quad (9)$$

где λ_p – теплопроводность раствора, $\lambda_{ад}$ – аддитивное значение теплопроводности раствора, β – эмпирический коэффициент, ξ_1, ξ_2, ξ_3 – концентрации компонентов.

Выбор конкретного вида концентраций растворов решался, следуя Л.П. Филиппову, в пользу массовых концентраций [4].

Результативность оценок по соотношениям (8) и (9) для нового поколения рабочих веществ низкотемпературной техники – зеотропных и азеотропных HFC-растворов демонстрирует табл. 5.

Рассматриваемая методика апробирована на результатах экспериментальных исследований, выполненных авторами, для зеотропной смеси HFC-32 и HFC-134a с содержанием 21,8 % первого компонента по массе [19] (табл. 6).

Таблица 5 Сопоставление экспериментальных ($\lambda_{\text{экс}}$) и рассчитанных ($\lambda_{\text{рас}}$) значений теплопроводности зетропов R407C, R507, R410A, R404A [12–18]

T, K	$\lambda_{\text{рас}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{экс}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{рас}} / \lambda_{\text{экс}}$	T, K	$\lambda_{\text{рас}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{экс}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{рас}} / \lambda_{\text{экс}}$
R407C (HFC-407C)				R507 (HFC-507)			
229,07	123,5	124,4	0,99	223,15	103,4	99,1	1,05
254,9	110,4	110,4	1,00	243,15	94,2	89,9	1,05
272,72	100,1	101,1	1,00	283,15	75,6	72,6	1,04
295,32	90,7	89,3	1,02	303,15	67,2	64,2	1,05
318,85	79,4	76,7	1,03	323,15	58,3	55,7	1,05
T, K	$\lambda_{\text{рас}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{экс}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{рас}} / \lambda_{\text{экс}}$	T, K	$\lambda_{\text{рас}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{экс}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{\text{рас}} / \lambda_{\text{экс}}$
R410A (HFC-410A)				R404A (HFC-404A)			
228,16	140,4	141,4	0,99	233,65	94,9	95,1	1,00
248,84	128,1	128,9	0,99	273,75	77,3	75,3	1,03
268,17	117,0	117,1	1,00	298,15	66,3	63,1	1,05
292,06	105,0	102,0	1,03	322,85	55,7	56,3	0,99
308,39	95,3	91,0	1,05	–	–	–	–
322,99	86,6	80,4	1,08	–	–	–	–

Таблица 6 Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных значений теплопроводности зетропа HFC-32/HFC-134a (R32/R134a)

T, K	296,57	305,87	323,40	334,42	343,84
$\lambda_{\text{экс}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	90,0	86,0	81,0	77,0	72,0
$\lambda_{\text{рас}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	94,0	88,3	79,8	75,6	71,8
$\lambda_{\text{рас}} / \lambda_{\text{экс}}$	1,04	1,03	0,99	0,98	1,00
$\lambda_{\text{рас}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}) *$	87,3	83,3	75,9	71,3	67,3
$\lambda_{\text{рас}} / \lambda_{\text{экс}}$	0,97	0,97	0,94	0,93	0,94

* данные получены по методике Латини, Пассерини, Полонара [15].

ЛИТЕРАТУРЫ

1. О.Б. Цветков, Ю.А. Лаптев. *Холодильная техника* **3** (2013) 58
2. А.В. Бараненко. *Холодильная техника* **3** (2013) 4.
3. О.Б. Цветков. *Холодильные агенты*. СПб: СПбГУНиПТ, 2004
4. Л.П. Филиппов. *Исследование теплопроводности жидкостей*. М.: Изд-во МГУ, 1970.
5. Л.П. Филиппов. *Методы расчета и прогнозирования свойств веществ*. М.: Изд-во МГУ, 1988.
6. J.M. Calm, G.C. Hourahan. *Heating.Piping.Air Conditioning Engineering* **79(1)** (2007) 50.
7. О.Б. Цветков. *Теплопроводность холодильных агентов*. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.

8. NIST Standard Reference Database 23. NIST Thermodynamic Properties of Refrigerant and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP). Version 7.1/ M.O. McLinden, M.L. Huber, E.W. Lemmon, A.P.G. Peskin. – Gaithersberg: NIST, 2003.
9. K. Spindler, N. Hoffmann, E. Hahne. *Lüft und Kältetechnik*. 33 1 (1997) 17.
10. E.W. Lemmon. *Int. J. Thermophys.* 24 4 (2003) 991.
11. В.П. Железный. *Термодинамические свойства озонобезопасных хладагентов, их смесей с маслами (Эксперимент, методы прогнозирования, проблемы экологии)* Дисс. докт. техн. наук. – Одесса: ОТИХП, 2002.
12. *Thermodynamic properties of R507*. Tables and diagrams for the refrigeration industry. IIR. Paris, 2001.
13. *Thermodynamic properties of R410A*. Tables and diagrams for the refrigeration industry. IIR. Paris, 2001.
14. Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. *Промышленные фторорганические продукты*. – СПб.: Химия, 1996.
15. G. Latini, G. Passerini, F. Polonara. *Proc. of 13th Symposium on Thermophysical Properties*, June 22-24, 1997, Boulder.
16. *Proprietes thermophysiques R404A*/ Tables et diagrammes pour l'industrie du froid // Inst. Int. Friod. Paris, 2001.
17. *Proprietes thermophysiques R407C*/ Tables et diagrammes pour l'industrie du froid // Inst. Int. Friod. Paris, 2001.
18. Lee S.N., Kim M.S., Ro S.T. *Proc. 14th Thermophysical Conference*, Boulder, USA, 2000.
19. Цветков О.Б., Лаптев Ю.А., Ушакова А.К. *Вестник Международной академии холода* 3 (2012) 15.

**ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СМЕСЕВЫХ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ ВОДА–СПИРТ**

Карабекова Б.К.

*ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН», Россия, 367030, Махачкала,
ул. И. Шамиля, 39а. E-mail: badji@mail.ru*

Как известно, диапазон рабочих температур паросиловых установок, работающих на индивидуальных веществах (вода, углеводород, спирт), ограничен их фундаментальными характеристиками: снизу температурой кипения и сверху критической температурой [1]. В отличие от индивидуального вещества, диапазон рабочих температур смеси ограничен температурой кипения низкокипящего компонента и критической температурой смеси данного состава. Критическую температуру воды ($T_k=647.096\text{K}$) можно снизить смешением ее с алифатическими спиртами. Как будет показано ниже, смесь воды со спиртом может быть использована как рабочее вещество (тело) для повышения эффективности преобразователей тепловой энергии в электрическую [2].

Как известно, эффективность паросиловых энергетических установок зависит, кроме прочих факторов, от полноты знания и учета свойств рабочего вещества в рабочих циклах и конструкции [1]. С учетом этого в данной работе впервые рассчитаны термодинамические свойства смесей вода–спирт в широком диапазоне параметров и показана возможность повышения абсолютного эффективного КПД преобразователя тепловой энергии в электрическую при замене воды на смесь оптимального состава.

Экспериментальные данные о p, ρ, T -зависимости [3-5] обобщены полиномиальным уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости по степеням плотности и температуры [6,7]:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j, \text{ или } p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right]. \quad (1)$$

В (1): ρ_m – молярная плотность (моль/м³); $\omega = \rho / \rho_{кр}$, $\tau = T / T_{кр}$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно, $\rho_{кр}$, $T_{кр}$ – критическая плотность и критическая температура.

Среднее относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (1) от экспериментальных составляет для сверхкритической области 1.1 %, а для жидкой и газовой 1.6% [8].

Уравнение (1) использовано для расчета всех основных термодинамических свойств исследованных смесей вода–алифатический спирт состава $x=0.2, 0.5, 0.8$ мольных долей спирта. На рис.1-4 приведены зависимость энтропии и энтальпии от температуры, плотности и состава смесей.

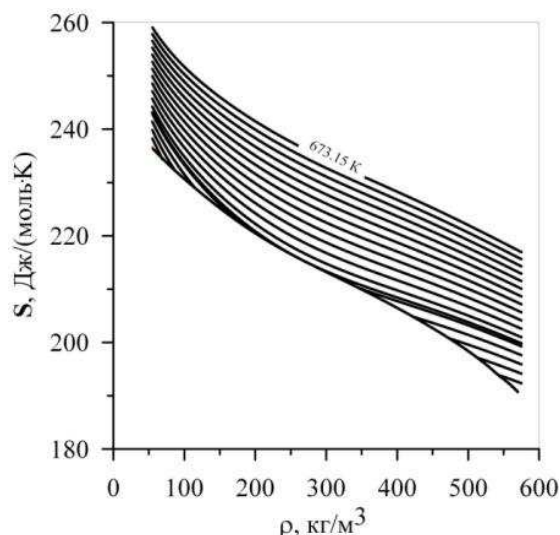


Рис. 1. Изотермы зависимости энтропии от плотности смеси вода–этанол 0.5 мол. доли.

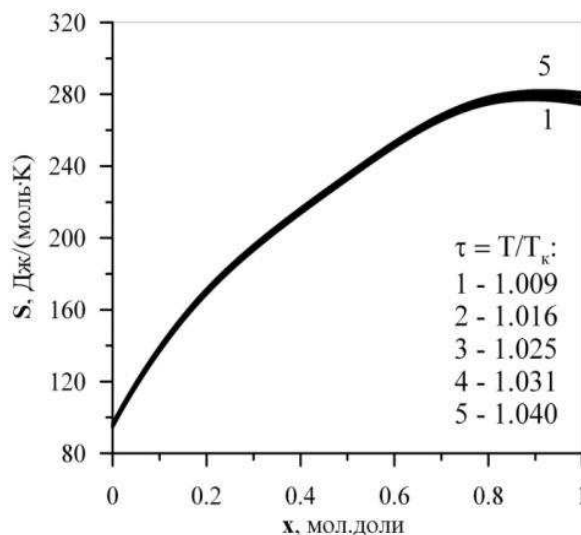


Рис. 2. Изотермы зависимости энтропии смеси вода–этанол от концентрации для $\omega=0.4$

На рис.5 представлены T,S -диаграммы Цикла Ренкина с перегревом пара(основного цикла теплосиловых установок, применяемых в современной теплоэнергетике [9]) для воды, н-пропанола и их смесей. В таблице 2 приведены результаты расчета цикла для смесей вода–этанол и вода-н–пропанол.

Рисунки 6,7 демонстрируют зависимость абсолютного эффективного КПД всей теплосиловой установки от состава смесей вода–спирт.

Как мы видим, что для малых значений концентраций, до 0.2 мол. доли КПД цикла Ренкена растет, а далее убывает. Следовательно, смесь воды с этанолом или н-пропанолом может быть использована в качестве рабочего тела для повышения эффективности паросиловых установок.

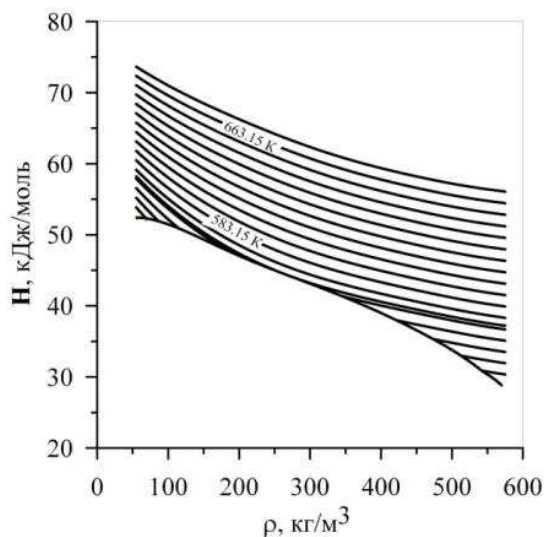


Рис. 3. Изотермы зависимости энтальпии от плотности смеси вода-этанол 0.5 мол. доли

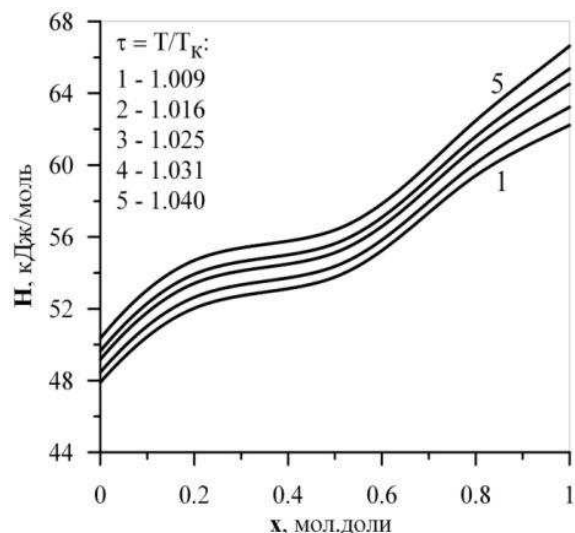


Рис. 4. Изотермы зависимости энтальпии смеси вода-этанол от концентрации для $\omega=0.4$

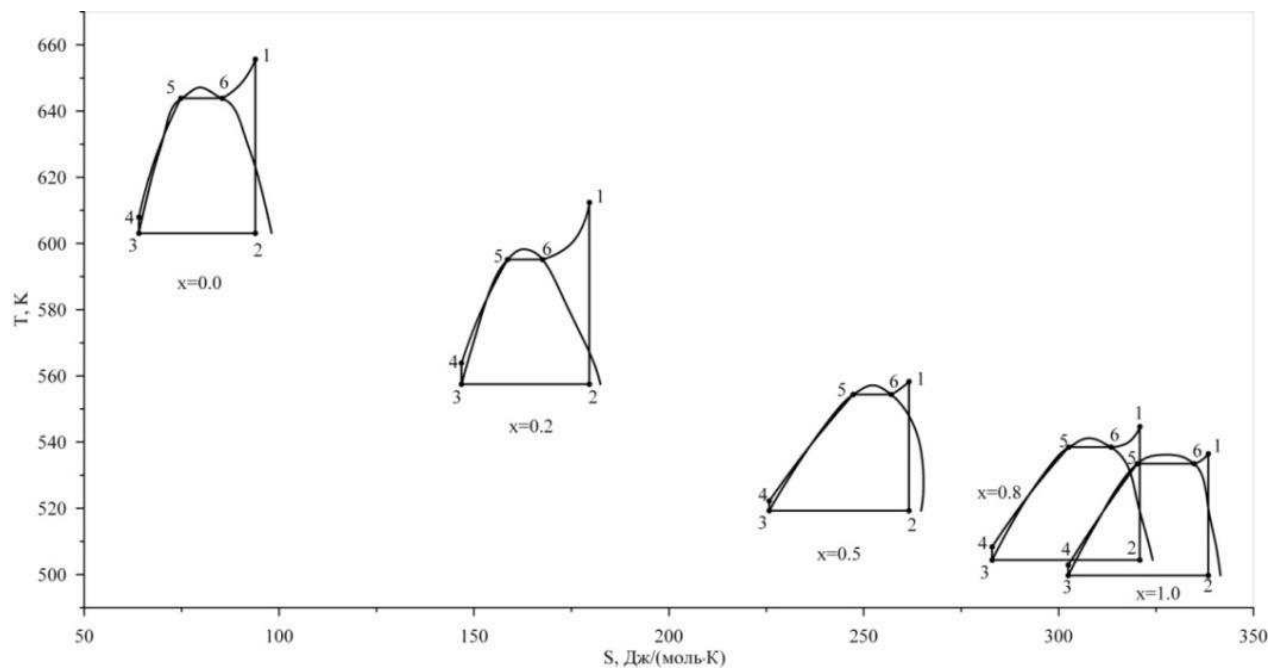


Рис.5. T,S-диаграммы цикла Ренкена с перегревом пара в зависимости от состава смеси вода-н-пропанол

Таблица 2. Величины основных параметров цикла Ренкена с перегретым паром для системы вода-этанол и вода-н-пропанол

	0	0.2	0.5	0.8	1
вода-этанол					
q_1 , Дж/моль	20683.72	23566.51	21635.21	25949.61	25871.42
q_2 , Дж/моль	17949.79	20313.11	18742.61	23039.15	23383.61
$l_T^{теор}$, Дж/моль	3106.60	3628.13	3284.83	3236.02	2836.79
$l_H^{теор}$, Дж/моль	372.67	374.73	392.22	325.55	348.98
$l_{ц}^{обр}$, Дж/моль	2733.93	3253.40	2892.60	2910.47	2487.81
η_T , %	13.22	13.81	13.37	11.22	9.62

$\eta_{\text{е}}^{\text{уст}}, \%$	9.22	9.99	9.33	7.88	6.70
$q', \text{Дж/моль}$	22683.86	25851.51	23727.06	28476.31	28387.52
$q'', \text{Дж/моль}$	2011.53	2505.98	2213.03	2245.04	1901.46
вода–н-пропанол					
$q_1, \text{Дж/моль}$	20683.72	21114.83	20958.67	21596.80	20340.86
$q_2, \text{Дж/моль}$	17949.79	18068.39	18534.70	19071.42	17944.14
$I_{\text{Т}}^{\text{теор}}, \text{Дж/моль}$	3106.60	3533.75	2801.40	3025.06	2798.49
$I_{\text{Н}}^{\text{теор}}, \text{Дж/моль}$	372.67	487.31	377.43	499.68	401.76
$I_{\text{Ц}}^{\text{обр}}, \text{Дж/моль}$	2733.93	3046.44	2423.97	2525.38	2396.72
$\eta_{\text{т}}, \%$	13.22	14.43	11.57	11.69	11.78
$\eta_{\text{е}}^{\text{уст}}, \%$	9.22	9.99	8.02	7.99	8.14
$q', \text{Дж/моль}$	22683.86	23143.61	22985.42	23671.74	22303.54
$q'', \text{Дж/моль}$	2011.53	2311.25	1842.56	1892.47	1814.49

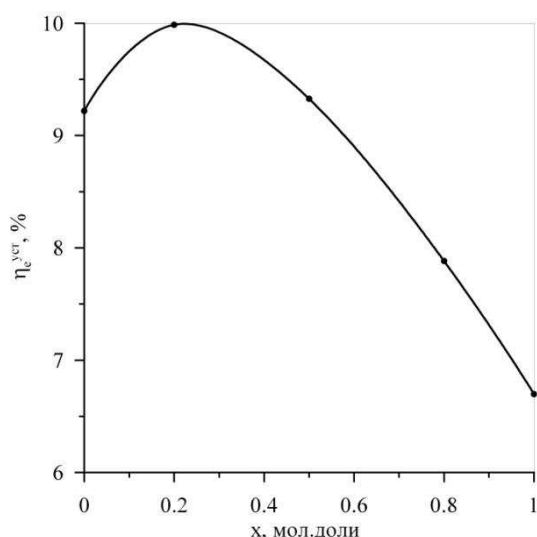


Рис.6. Зависимость КПД от состава смеси вода–этанол

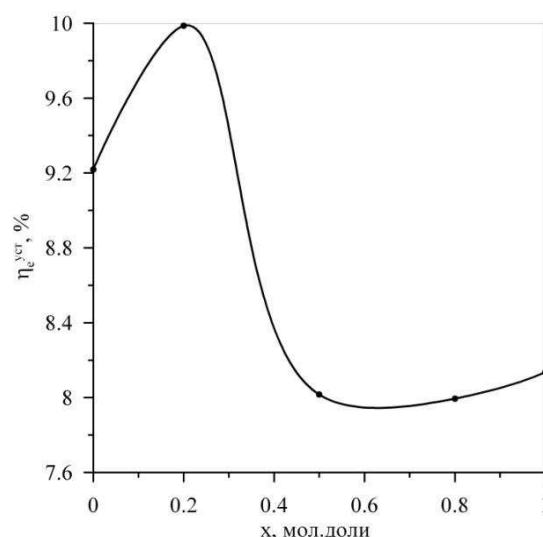


Рис.7. Зависимость КПД от состава смеси вода–н-пропанол

ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Новиков. *Избранные труды*. Физматлит, М, 2007.
2. В.А. Васильев, А.В. Крайнов, И.Г. Геворков. *Теплоэнергетика*. **5** (1996) 27.
3. А.Р. Базаев, Б.К. Карабекова, А.А. Абдурашидова. *СКФ*. **8, 2** (2013) 11.
4. А.А. Абдурашидова. *р,ρ,Т,х - измерения и термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов*. Дис. канд. техн. наук. Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала, 2010.
5. Э.А. Базаев, А.Р. Базаев. *ЖФХ*. **6** (2013) 973.
6. В.В. Сычев, А.А. Вассерман и др. *Термодинамические свойства азота*. Изд-во стандартов, М., 1977.
7. М.П. Вукалович, В.В. Алтунин, Г.А. Спиридонов. *ТВТ*. **5** (1967) 265.
8. Б.К. Карабекова, А.Р. Базаев. *Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы VI школы молодых ученых. Махачкала* (2013) 300.
9. В.А. Кириллилин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин. *Техническая термодинамика*. Издательство МЭИ, М., 2008.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДВУХФАЗНОЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ СИСТЕМЫ «НЕФТЬ-ВОДА-СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД» В ОДНОРОДНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Радаев А.В., Рахимов Р.Л., Закиев И.Д., Сабирзянов А.Н.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68,
e-mail: radaev_neftianik@mail.ru*

В настоящее время для описания процесса фильтрации многокомпонентных многофазных систем применяются модели фильтрации системы «жидкость – жидкость», «жидкость – газ», описывающие многофазную многокомпонентную фильтрацию сжимаемой и несжимаемой жидкости, фильтрацию газированной жидкости [1,2]. Существующие экспериментальные данные и построенные на их основе модели фильтрации многокомпонентных систем являются научной основой вторичных методов увеличения нефтеотдачи (заводнение, паровытеснение и т.д.), которые характеризуются наличием пороговых ограничений (проницаемость более 0,025 Дарси, вязкость нефти менее 60 мПа·с). Для вовлечения в разработку низкопроницаемых коллекторов и высоковязких нефтей необходима разработка третичных методов увеличения нефтеотдачи, один из которых основан на применении сверхкритических вытесняющих агентов. Сверхкритические вытесняющие агенты используются на поздней стадии разработки нефтяного месторождения, при котором оно характеризуется максимальной степенью обводненности, либо применяют в виде оторочек сверхкритических флюидов и воды с целью их экономии. Основой для таких третичных технологий являются модели, описывающие процесс фильтрации системы «жидкость-сверхкритический флюид», построенные на основании экспериментальных и расчетных данных по вязкости, плотности вязкого потока, фазового распределения компонентов в пластовых системах и фазовых проницаемостях.

Целью настоящей работы является исследование процесса вытеснения нефтей из однородной пористой среды сверхкритическим CO₂ при пластовых условиях – при давлениях до 14 МПа, температурах до 333 К, проницаемостях нефтяного пласта менее 0,01 Дарси, вязкости пластовой нефти более 30 мПа·с и создание математической модели процесса фильтрации многокомпонентных многофазных систем «нефть-вода-сверхкритический флюид».

Исследования процесса вытеснения модельной нефти вязкостью 38 мПа·с водой и сверхкритическим CO₂ были проведены на экспериментальной установке [3] в интервале давлений до 14 МПа, температуре до 333 К при проницаемости пласта 0,038 Дарси. В качестве модельной нефти использовалось масло трансформаторное. Результаты исследований приведены на рис. 1-3.

Сравнивая графики, следует отметить, что увеличение КВН водой при увеличении давления нагнетания с 8 до 14 МПа не превышало 5 %. Это говорит о том, что механизм процесса вытеснения нефти водой основан на механическом продавливании одной жидкости другой, изменение физико-химических свойств нефти и воды при данных условиях незначительно и не оказывает существенного влияния на процесс. Свойства СКФ при увеличении давления в указанных пределах изменяются значительно (плотность увеличивается 3-3,5 раза, динамическая вязкость на 40-50 %, кинематическая вязкость уменьшается в 2-3 раза), свойства пластовой нефти также значительно изменяются. Все это приводит к выравниванию фронта вытеснения нефти, а также к увеличению ее подвижности вследствие высокой растворимости СК CO₂ в ней.

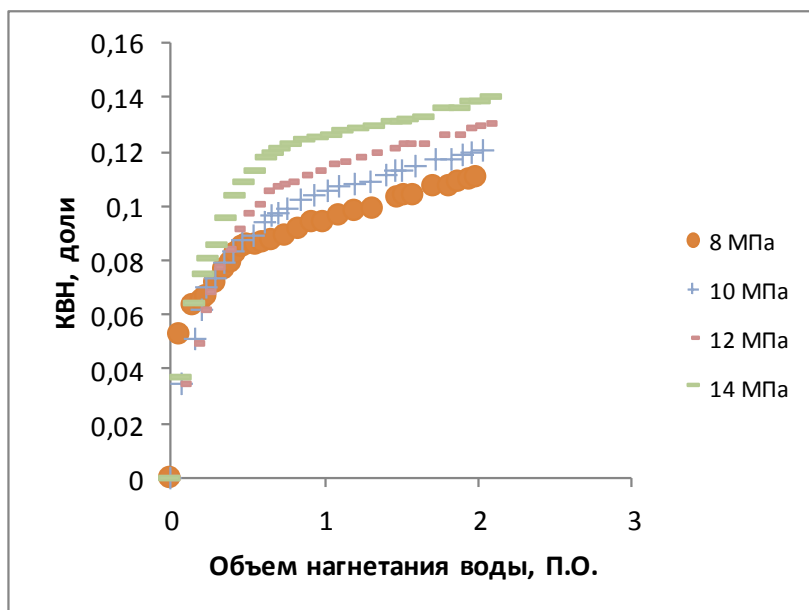


Рис. 1. Результаты исследования процесса вытеснения масла трансформаторного водой в интервале давлений 10-12 МПа и температуре 333 К на модели терригенного пласта проницаемостью 0,038 Дарси

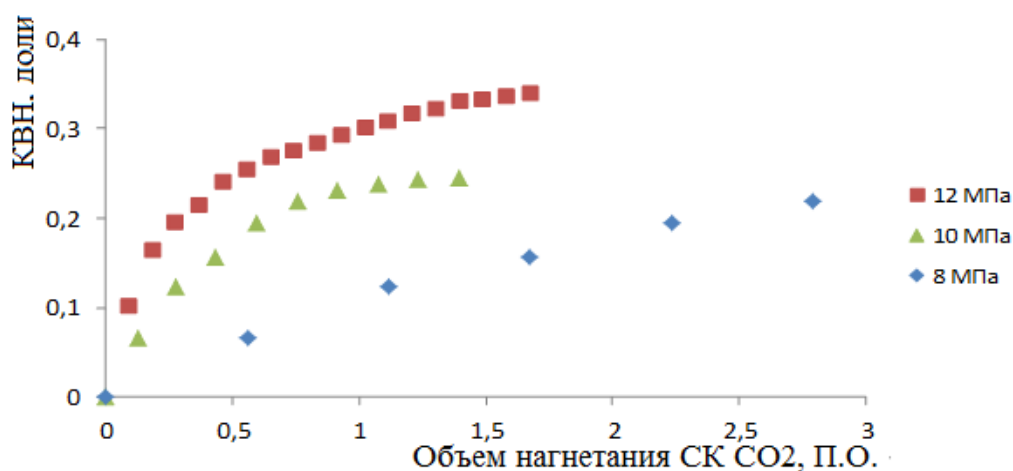


Рис. 2. Результаты исследования процесса вытеснения масла трансформаторного СК СО₂ в интервале давлений 8-12 МПа и температуре 333 К на модели терригенного пласта проницаемостью 0,038 Дарси

Таким образом, при 100%-ой начальной нефтенасыщенности КВН СК диоксидом углерода значительно превосходит КВН водой при одинаковых термобарических условиях. Результаты также показали, что применение СКФ на обводненном пласте позволяет увеличить КВН на 9-10 %, при этом, требуемый объем СК СО₂ составляет примерно 1,3 П.О. модели пласта и примерно соответствует объему СК СО₂, нагнетаемому в необходимый пласт в предыдущих опытах. Основной причиной наблюдаемого, по мнению авторов, является тот факт, что СК СО₂ растворяется не только в нефти, но и в воде. При этом вязкость воды увеличивается, а вязкость нефти уменьшается. Это приводит к выравниванию фронта вытеснения. Кроме этого, применение СКФ приводит к увеличению охвата пласта по площади и объему за счет лучшего капиллярного впитывания.

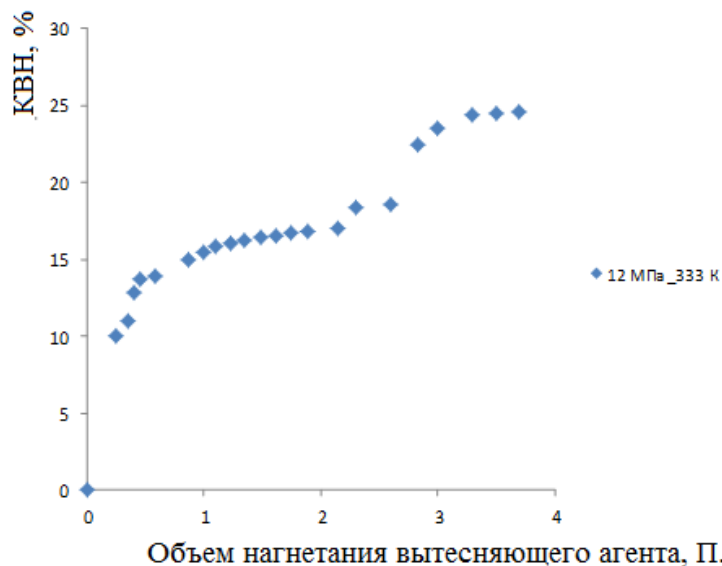


Рис. 3. Результаты исследований по вытеснению трансформаторного масла из модели обводненного пласта при давлении 12 МПа и температуре 333 К

В настоящей работе осуществлена апробация разработанной математической модели процесса двухфазной трехкомпонентной фильтрации системы «нефть-вода-сверхкритический флюид» в однородной пористой среде путем сравнения результатов математического моделирования в программном комплексе STARS с результатами экспериментальных исследований авторов [4] на примере процесса вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 на обводненной модели пласта. Результаты математического моделирования на рис. 3 и 4.

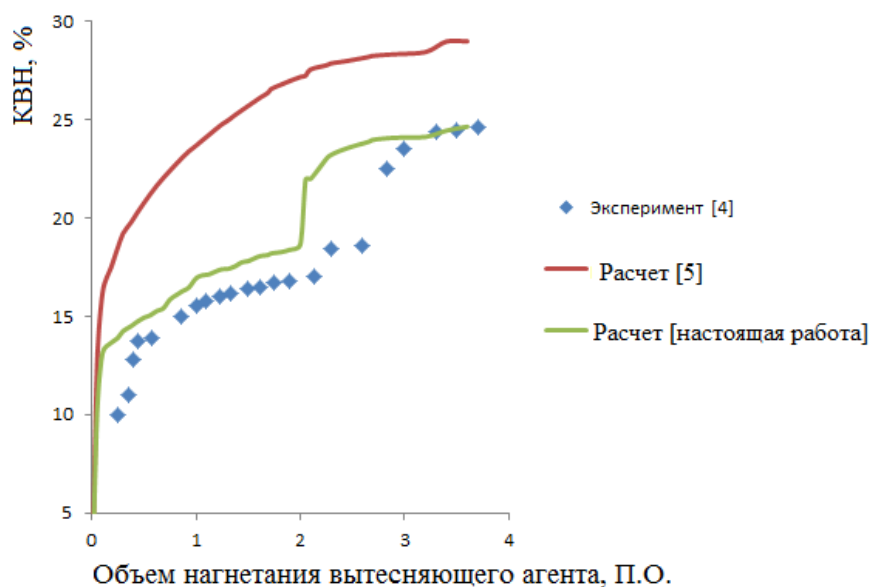


Рис.4. Результаты моделирования процесса вытеснения масла трансформаторного сверхкритическим CO_2 из обводненного пласта при давлении 12 МПа и температуре 60 °C

Результаты численного моделирования показали, что разработанная авторами математическая модель с качественной точки зрения верно описывает процесс вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 , погрешность описания процесса фильтрации трехкомпонентной двухфазной системы «нефть-вода-СК CO_2 » не превышает 10 % в области

вытеснения нефти водой и при закачке более трех поровых объемов СК CO_2 , значительная погрешность получена в переходной области, то есть в начале процесса вытеснения нефти сверхкритическим диоксидом углерода. По мнению авторов, значительная погрешность связана с тем, что в этой области наблюдаются переходные режимы фильтрации трехкомпонентной системы, обусловленные одновременным насыщением нефти и воды сверхкритическим CO_2 . В процессе насыщения пластовых флюидов диоксидом углерода под высоким давлением происходит изменение вязкостей нефти и воды в сторону их выравнивания. При этом окончание выравнивания вязкостей просходит примерно при трех поровых объемах закачки СК CO_2 , что и отражается на графике – экспериментальная и расчетная кривые сливаются. Существующие модели также качественно верно описывают процесс фильтрации, однако погрешность расчета по ней выше, чем по предлагаемой. Связано это с тем, что отсутствуют надежные экспериментальные и расчетные данные по свойствам фаз «нефть-СКФ», «вода- CO_2 », расчет осуществляется либо по свойствам отдельных фаз «нефть», «вода» и « CO_2 », либо по физико-химическим свойствам систем «нефть-газообразный CO_2 », «нефть-жидкий CO_2 », а число фаз совпадает с числом компонентов, что для исследуемых систем не соответствует действительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.А. Эфрос. *Исследование фильтрации неоднородных систем*. Л: Гостоптехиздат, 1963.
2. А.М. Пирвердян. *Физика и гидравлика нефтяного пласта*. М.: Недра, 1982.
3. А.В. Радаев, Н.Р. Батраков, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов. *Вестник Казанского технологического университета*. 3(2009) 96.
4. А.В. Радаев, Н.Р. Батраков, Р.Ш. Абсалямов, Р.Р. Галимзянов, И.Д. Закиев, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов. *Вестник Казанского технологического университета*. 10 (2013) 245.
5. Х. Азиз, Э. Сетарри. *Математическое моделирование пластовых систем*. М: Недра, 1982.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ ВЯЗКОЙ НЕФТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Закиев И.Д., Радаев А.В., Рахимов Р.Л., Сабирзянов А.Н.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, e-mail: trapgo@gmail.ru

Водогазовое воздействие (ВГВ) считается в настоящее время одним из наиболее эффективных методов увеличения нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки месторождения, характеризуемой увеличением доли трудноизвлекаемых нефтей. Их доля в настоящее время в России составляет 55 %, а в Республике Татарстан приближается к 85 % [1]. Требуется применение новых технологий добычи такой нефти, которые позволят преодолеть пороговые ограничения, характерные для традиционных технологий добычи нефти [2] и удовлетворить новым лицензионным требованиям по коэффициенту извлечения нефти (КИН более 25 %).

Проведенный обзор промышленного применения водогазового воздействия показывает, что к настоящему времени оно реализовано на значительном числе месторождений в России (Ромашкинское, Самотлорское, Средне-хулымском и т.д.), а также на месторождениях, расположенных в США, Канаде и Аргентине. Эффективность водогазового воздействия зависит от большого количества факторов: пластовые условия, свойства пластовых флюидов,

режимных параметров вытесняющего агента. С целью учета приведенных параметров требуется проведение экспериментальных исследований по водогазовому воздействию на физической модели нефтяного пласта. Анализ экспериментальных методов исследования ВГВ [3-6] показал, что требуются новые экспериментальные данные по процессу вытеснения вязких и высоковязких нефтей, поскольку значительная доля трудноизвлекаемых нефтей приурочена именно нефтям вязкостью более $30 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. С этой целью создана экспериментальная установка, приведенная на рис. 1.

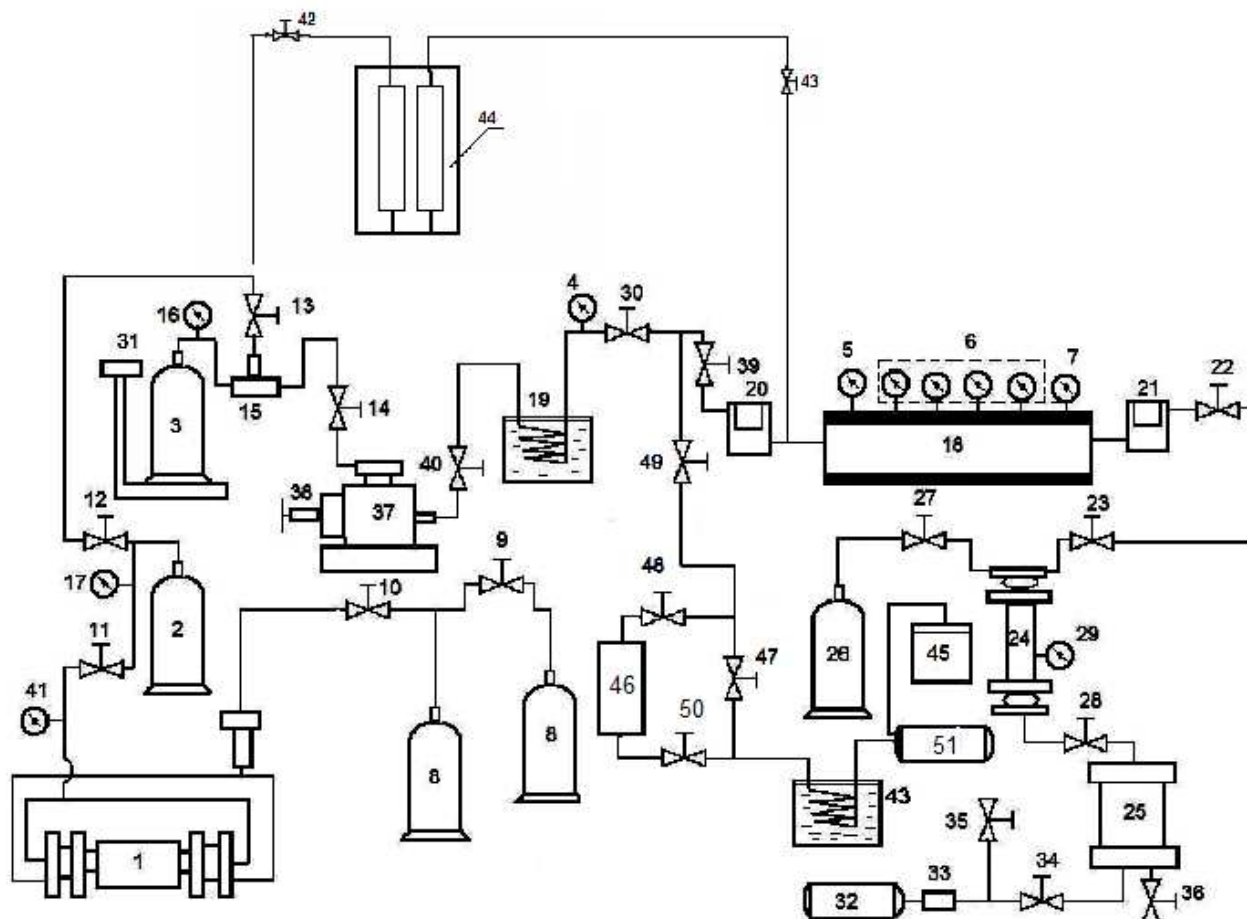


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1-компрессор мембранный; 2-баллон промежуточный; 3-баллон рабочий; 4, 5, 7, 16, 17, 29, 41-манометры образцовые; 6-блок манометров; 8-баллоны накопительные; 9-14, 22, 23, 27, 28, 30, 39, 40, 42, 47-50 - вентили высокого давления; 15-тройник; 18-кернадержатель; 19-термостат; 20, 21-гильза; 24-сепаратор; 25-сборник нефти; 26-баллон приемный; 31-весы электронные; 32-насос вакуумный; 33-сосуд разделительный; 34-вентиль напускной; 35-вентиль вакуумный; 36-вентиль сливной; 37-регулятор давления; 38-регулирующее устройство; 43-термостат; 44 – узел до насыщения; 45 – узел перенабивки (вибростенд); 46-парогенератор; 51-насос плунжерный

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Фаткуллин. *Нефтяное хозяйство*. 1 (2000) 32.
2. М.Л. Сургучев. *Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов*. Недра, М., 1985.
3. А.К. Макатров. *Физическое моделирование водогазового воздействия на залежи нефти в осложненных горно-геологических условиях: автореф. дис. к-та техн. наук*. Уфа, 2006.

4. Г.С. Степанова. *Газовые и водогазовые методы воздействия на нефтяные пласты*. Газойл пресс, М, 2006.
5. Ю.А. Егоров. *Разработка технологии водогазового воздействия с использованием насосно-эжекторных систем для повышения нефтеотдачи пластов: дис канд. техн. наук*. М., 2006.
6. В.П. Телков. *Разработка технологии водогазового воздействия на пласт путем насосно-эжекторной и насосно-компрессорной закачки водогазовых смесей с пенообразующими ПАВ: Дис. канд. техн. наук*. М., 2009.

ЕДИНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.

*Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск,
проспект ак. Лаврентьева, 1. E-mail: kaplun@itp.nsc.ru*

Известно, что в строгой кинетической теории [1] коэффициент динамической вязкости может быть представлен в виде суммы $\eta = \eta_{kin} + \eta_{\phi}$, где первый член обусловлен переносом импульса при "столкновениях" частиц, а второй дает вклад в перенос импульса за счет межмолекулярного взаимодействия; при малых плотностях η_{kin} стремится к вязкости разреженного газа $\eta_0(T)$.

Однако современное состояние кинетической теории (см., например, [2]) не позволяет надеяться на получение сравнительно простых уравнений для описания коэффициента вязкости с малым количеством подгоночных коэффициентов в достаточно широкой области параметров состояния. В связи с этим для описания вязкости флюидов широко используются модельные теории и эмпирические уравнения.

Ранее нами было показано [3], что избыточная вязкость в широком интервале параметров состояния описывается уравнениями:

$$\Delta\eta = A \exp\left(\alpha \frac{x_0}{x_0 - x}\right), \quad (1)$$

$$\Delta\eta = \eta(T, P) - \eta_{en}; \quad \eta(T, P) = \eta_{en} + \Delta\eta. \quad (1a)$$

Здесь P , V , T - давление, удельный объем и температура системы; $\eta(P, T)$ - вязкость системы в заданном состоянии; $\Delta\eta = \eta(P, T) - \eta_{en}(T, \rho)$ - избыточная вязкость; $\eta_0(T)$ - вязкость разреженного газа; $\eta_{en}(T, \rho) = \eta_0(T)\Psi(b\rho)$ - вязкость системы твердых сфер по Энскогу:

$$\Psi(y) = \frac{1}{g} (1 + 0.8y + 0.761y^2 + g^2), \quad (2)$$

$$g = 1 + 0.625y + 0.287y^2 + 0.1103y^3 + 0.0386y^4 + 0.0127y^5,$$

где $y = b\rho$, $\rho = 1/V$ - плотность вещества; $x = \Delta U / V$ - плотность энергии взаимодействия; $\Delta U = U_{ig}(T) - U(P, T)$ - энергия взаимодействия; $U_{ig}(T)$ - внутренняя энергия идеального газа; $U(P, T)$ - внутренняя энергия системы; $x_0 = H_0^0 / V_0$, $V_0 = \lim_{T \rightarrow 0, P \rightarrow 0} (V(T, P))$ - гипотетический объем переохлажденной до абсолютного нуля жидкости,

$H_0^0 = U_{ig}(0) - U(0,0)$ - энтальпия испарения при абсолютном нуле температуры и давлении, равном нулю, $U(0,0)$ – внутренняя энергия тела при абсолютном нуле температуры и нулевом давлении; A , α , b - индивидуальные константы вещества. Как следует из (1), избыточная вязкость $\Delta\eta$ является однозначной функцией плотности энергии взаимодействия $\Delta\eta = f(x = \Delta U/V)$ (см., напр., $\Delta\eta$ для диоксида углерода, рис. 1).

Описание экспериментальных данных, близкое к оптимальному, достигается при $b = V_0$. Для хорошо изученных веществ, таких как инертные газы, диоксид углерода и др., физические параметры V_0 и H_0^0 обычно приводятся в таблицах термодинамических свойств веществ. В этом случае уравнения для вязкости (1) и (1a) содержат всего лишь 2 эмпирические константы - A и α , так же, как и известное уравнение Аррениуса. В том случае, если данные о V_0 и H_0^0 отсутствуют, количество эмпирических констант, которые надо найти из данных по вязкости, в уравнениях (1) и (1a) возрастает до четырех - A , α , V_0 и x_0 . Уравнения (1) и (1a) описывают зависимость вязкости жидкости и газа широкого круга веществ в пределах погрешности эксперимента (таблиц) во всем изученном диапазоне параметров состояния [3]. В работе [4] было показано, что ряд известных уравнений для описания вязкости (Эйринга, Френкеля, Андраде и др.) являются частными случаями уравнений (1) и (1a).

В работе [3] расчет коэффициента вязкости ряда веществ проведен нами с использованием табличных данных по плотности, энтальпии и внутренней энергии, что, конечно же, является существенным недостатком, поскольку затрудняет применение предложенных уравнений в практических целях.

Так как в уравнения для расчета вязкости (1) и (1a) входят температура и плотность (удельный объем) вещества, а в экспериментах обычно в качестве независимых параметров состояния используются температура и давление, то для вычисления коэффициента вязкости в широком диапазоне параметров надо иметь единое уравнение состояния газа, жидкости и флюида.

Энергию взаимодействия $\Delta U(T, V)$ можно найти с помощью известного соотношения термодинамики, если известен фактор сжимаемости $Z = \frac{PV}{RT}$

$$\Delta U(T, V) = U_{ig}(T) - U(T, V) = \frac{R}{\mu} T^2 \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \frac{d\rho}{\rho}, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, μ - молекулярная масса.

Ранее в работе [5] с помощью предложенных в [6] термического и калорического уравнений состояния реальных газов из (1), (1a) получено уравнение для расчета коэффициента вязкости реальных газов при температурах до 1000 К, давлениях до 100 МПа и плотностях до 1,5 ρ_c .

Рассчитанные значения вязкости в указанных диапазонах параметров состояния согласуются с экспериментальными данными по вязкости диоксида углерода и других газов в пределах погрешности экспериментальных и табличных данных.

В настоящей работе для расчета вязкости в широком диапазоне плотностей от разреженного газа до плотности в тройной точке привлечено разработанное нами единое малопараметрическое термическое уравнение состояния,

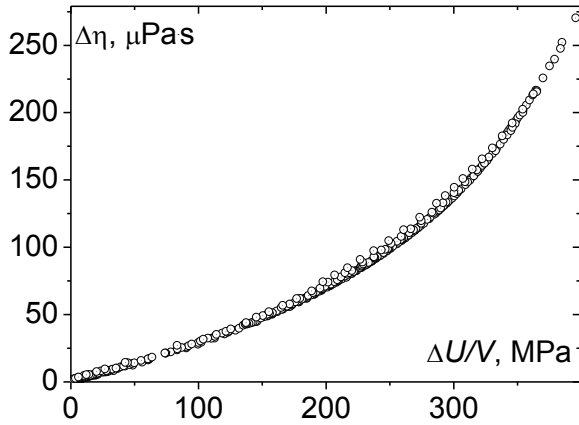


Рис. 1. Избыточная вязкость $\Delta\eta_{CO_2}$ по [3] как функция плотности энергии взаимодействия $\Delta U/V$ в области температур 220...1000 К и давлений 0,1...100 МПа

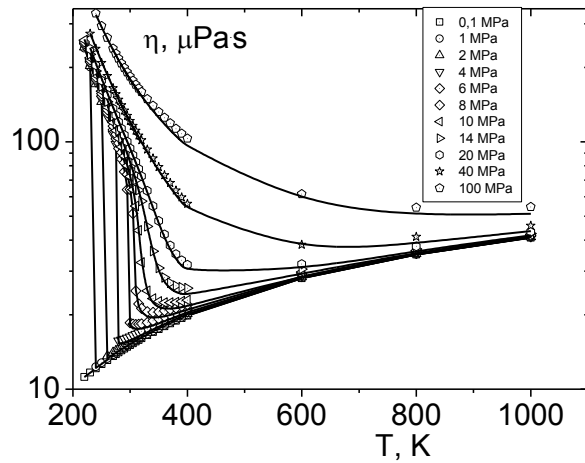


Рис.2. Сравнение табличных значений вязкости (символы) [8, 9] с расчетом по (3) - (6) (линии) для CO_2 при плотностях от 0 до плотности в тройной точке ρ_{tr} .

приведенное в [7]. Это уравнение в приведенных переменных $\omega = \frac{\rho}{\rho_c}$ и $\tau = \frac{T}{T_c}$ для фактора

сжимаемости $Z = PV/RT$ имеет вид (ρ_c, T_c, P_c - параметры критической точки):

$$\begin{aligned}
 Z = & 1 + a_1(e^\tau - 1 - \tau)(\omega_{tr} - \omega)^2(4\omega - \omega_{tr})\omega - a_2\omega(e^{-\tau} - 1) - \\
 & - a_3\omega(e^{-3\tau} - 1) - a_4\omega\tau + a_5(e^{3\tau} - 1 - 3\tau)(\omega_{tr} - \omega)^4(6\omega - \omega_{tr})\omega + \\
 & + a_6(e^{6\tau} - 6 \cdot \tau)(\omega_{tr} - \omega)^3(3\omega - \omega_{tr})\omega^2 + \\
 & + \frac{a_7\omega}{1 - Z_c\omega} + \frac{a_8\omega^2}{(1 - Z_c\omega)^2} + \frac{a_9\omega^3}{(1 - Z_c\omega)^3} + \frac{a_{10}\omega^4}{(1 - Z_c\omega)^4}
 \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение (4) содержит 10 эмпирических подгоночных коэффициентов. Уравнение (4) описывает фактор сжимаемости флюида “нормальных“ веществ до 100 МПа и 1000К при плотностях от нуля до плотности в тройной точке в основном в пределах погрешностей опытных (табличных) данных. Поскольку в расчетные формулы для вязкости (1) и (1а) входит плотность, то из уравнения (4) вначале численным методом рассчитывается плотность в зависимости от температуры и давления, а затем по уравнению (3) рассчитывается энергия взаимодействия $\Delta U(T, V)$:

$$\begin{aligned}
 \Delta U = R \cdot T_c \cdot \{ & -a_1(e^\tau - 1)(\omega_{tr} - \omega)^3\omega - a_2\omega e^{-\tau} - 3 \cdot a_3\omega e^{-3\tau} + a_4\omega - \\
 & - 3 \cdot a_5(e^{3\tau} - 1)(\omega_{tr} - \omega)^5\omega + 6 \cdot a_6 e^{6\tau}(\omega_{tr} - \omega)^4\omega^2 \}
 \end{aligned} \quad (5)$$

Заметим, что непосредственно в расчетную формулу (3) для энергии взаимодействия ΔU при расчете вязкости входят только 6 из 10 эмпирических коэффициентов, входящих в уравнение (4) для фактора сжимаемости Z .

Затем, подставив $x = \Delta U/V$ по (3), (5) в уравнение для коэффициента избыточной вязкости (1а), получим зависимость вязкости от плотности и температуры, которая в приведенных переменных будет иметь вид:

$$\eta(\omega, \tau) = A\Delta U\rho_c\omega \exp\left(\alpha \frac{x_0}{x_0 - \Delta U\rho_c\omega}\right) + \eta_{en}. \quad (6)$$

В (6), как уже упоминалось, в общем случае входят четыре эмпирических подгоночных коэффициента - A , α , x_0 , а также V_0 для расчета вязкости системы твердых сфер (2) по Энскогу, которые должны быть найдены из экспериментальных данных по вязкости. В тех же случаях, когда известны H_0^0 и V_0 , число эмпирических коэффициентов, которые надо найти из данных по вязкости, уменьшается до двух – A и α . Это позволяет считать, что при расчете этих коэффициентов можно будет ограничиться достаточно малыми объемами исходных экспериментальных данных по вязкости.

В настоящей работе рассчитан коэффициент вязкости диоксида углерода в интервале параметров состояния: по температурам – до 1000 К, по давлениям – до 100 МПа, по плотности – от 0 до плотности в тройной точке. В качестве исходных данных по вязкости для расчета коэффициентов A и α были использованы табличные данные из справочника В.В. Алтунина [8] и обзора [9]. В расчетах использованы значения H_0^0 и V_0 , приведенные в [8]. На рис. 2 приведены рассчитанные по (6) значения коэффициента вязкости в зависимости от температуры и давления на изобарах. Как показал анализ, расхождения между рассчитанными по (6) и табличными значениями вязкости CO_2 по [8, 9] в основном не превышают погрешностей экспериментальных данных по вязкости разных авторов – порядка (2–5)%, кроме критической области, где коэффициент вязкости зависит, в частности, от способа измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
2. H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, and G.S. Rushbrooke, Eds. *Physics of simple liquids*. North-Holland, Amsterdam, 1968.
3. А.Б. Каплун. *ТВТ*. **27**, 5(1989) 884.
4. А.В. Каплун and А.В. Meshalkin, *High Temp. High Press.*, **31** (1999) 253.
5. А.В. Каплун, А.В. Meshalkin. *J. Mol. Liquid*. **120** (2005) 103.
6. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин. *ДАН*. **48** (2003) 490.
7. А.Б. аплун, А.Б. Мешалкин. *ЖФХ*. **87**, 8 (2013). 1294.
8. В.В. Алтунин. *Теплофизические свойства двуокиси углерода*. Из-во стандартов. М., 1975.
9. A. Fenghour, W.A. Wakeham, V. Vesovic. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **17**, 1 (1998) 31.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Абдуллаев Р.Н.^{1,2}, Хайрулин Р.А.¹, Станкус С.В.¹

¹ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, e-mail: kra@itp.nsc.ru

²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск

В качестве перспективных теплоносителей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах рассматриваются расплавы натрий–свинец (с содержанием свинца до 10 ат. %) [1] и сплав калий–свинец эвтектического состава (90,7 ат. % Pb) [2]. Сплавы системы Na–Pb с малым содержанием свинца являются существенно менее пожароопасными по сравнению с чистым натрием [1], а небольшие добавки калия в свинец понижают окислительный потенциал расплава [2], что приводит к значительному уменьшению его коррозионной активности по отношению к конструкционным материалам на основе хромистой стали. Однако многие термодинамические и транспортные свойства жидких систем Na–Pb и K–Pb изучены

недостаточно надежно и подробно, что затрудняет анализ перспектив использования этих расплавов в качестве охлаждающих жидкостей. В частности, расхождение литературных данных по плотности расплавов К–Рb достигает 4 %, а данные по коэффициентам взаимной диффузии в этих расплавах, по-видимому, полностью отсутствуют.

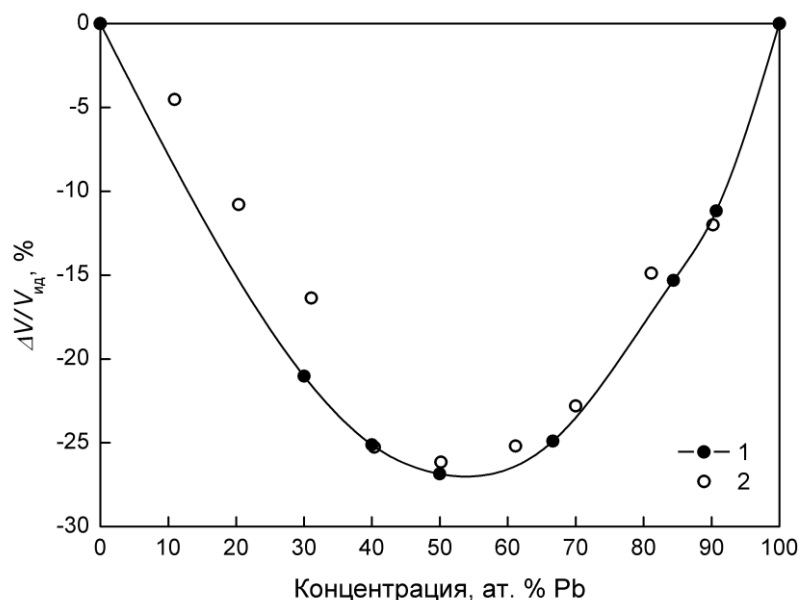


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточного мольного объема жидкой системы К–Рb при температуре 880 К: 1 – наши данные; 2 – данные [3]

В данной работе, методом просвечивания образцов узким пучком монохроматического гамма-излучения были измерены плотность и объемные коэффициенты термического расширения жидких сплавов натрий–свинец (до 70 ат. % Рb) и калий–свинец (от 30 до 90,7 ат. % Рb) в интервале температур от линии ликвидуса до 950 К. Погрешность определения плотности оценивается в $\pm 0,2$ – $0,4$ %. С использованием экспериментальных результатов и литературных данных построены температурные и концентрационные зависимости термических свойств расплавов Na–Рb и К–Рb в исследованных интервалах параметров состояния. В частности, подтверждено, что концентрационная зависимость мольного объема как системы натрий–свинец, так и системы калий–свинец сильно отклоняется от правила аддитивности для идеальных растворов. При этом наибольшее отклонение (около 27 %) наблюдается для эквиатомного расплава КРb, см. рис. 1.

Как видно из рис. 2, полученная нами концентрационная зависимость объемного коэффициента термического расширения (β) расплавов системы Na–Рb также ведет себя необычно, демонстрируя максимум в области 21 ат. % Рb. Это явление обнаружено впервые, поскольку результаты предыдущих исследований теплового расширения [4] отягощены существенными погрешностями, не позволявшими его выявить. На концентрационной зависимости β жидкой системы К–Рb также обнаружено сильное отличие от значений, соответствующих идеальному раствору, однако для этих расплавов наибольшие отклонения от идеальности наблюдаются в области 40–50 ат. % Рb.

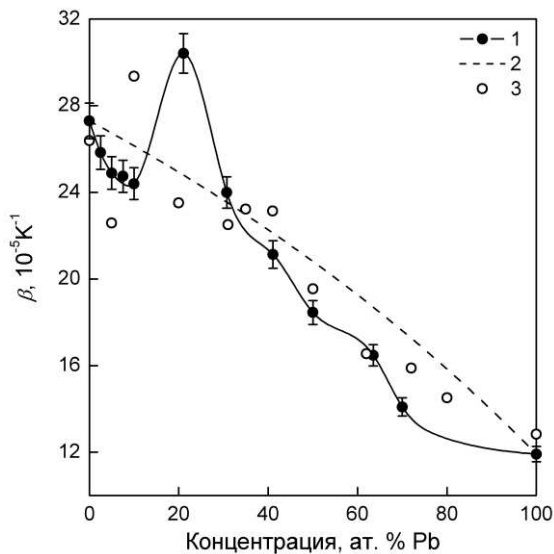


Рис. 2. Концентрационная зависимость объемного коэффициента термического расширения жидкой системы натрий–свинец при температуре 700 К:
 1 – наши данные;
 2 – идеальный раствор;
 3 – данные [4]

Для большинства изученных составов исследовалась кинетика гомогенизации расплавов при температурах от 550 до 970 К. Экспериментальная техника основана на непосредственной регистрации профилей концентрации и плотности в негомогенных жидких образцах и их эволюции во времени. Профили восстанавливались из измерений коэффициента ослабления излучения в расплаве на различных высотах. Из полученных данных находились коэффициенты взаимной диффузии D . Анализ полученных результатов показал, что концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии для расплавов системы натрий–свинец имеет максимум в районе 20 ат. % Pb, а для жидкой системы калий–свинец – в области 40–50 ат. % Pb, см. рис. 3.

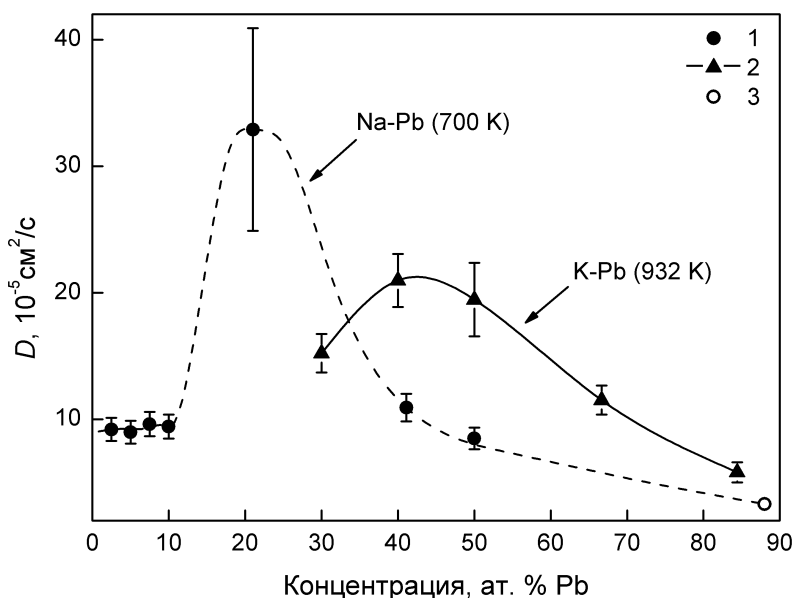


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии в расплавах: 1 – системы Na–Pb при температуре 700 К; 2 – системы K–Pb при температуре 932 К; 3 – Na₁₂Pb₈₈ при температуре 700 К по данным [5]. Штрихпунктирная линия – оценочная зависимость для системы Na–Pb

Показано, что особенности поведения мольного объема, коэффициентов теплового расширения и коэффициентов взаимной диффузии расплавов систем Na–Pb и K–Pb связаны с тенденцией к образованию интерметаллических комплексов в жидких сплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №12-08-00192_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Засорин, Л.М. Кузнецова, В.В. Кумской и др. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов.* **4** (2008) 72.
2. В.И. Субботин, М.Н. Арнольдov, В.А. Козлов, А.Л. Шимкевич. *Атомная энергия.* **92** (2002) 31.
3. J. Saar, H. Ruppertsberg. *Z.Phys. Chem. N. F.* **156** (1988) 587.
4. H. Ruppertsberg, J. Jost. *Thermochimica Acta.* **151**(1989) 187.
5. J.V. Edwards, E.E. Hucke, J.J. Martin. *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 488.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Россия, 367030 г. Махачкала, пр. И. Шамиля 39-а, e-mail: wemirov@mail.ru

Температурная зависимость решёточной теплопроводности кристаллических твёрдых тел $\lambda_p = 1/T$, которую в теплофизике называют законом Эйкина [1], является очень удобным и чувствительным параметром, с помощью которого можно определять и исследовать процессы распространения и рассеяния тепловых волн в твёрдом теле и возможные преобразования под давлением, связанные с изменением сжимаемости и структуры кристаллической решётки.

Гидростатическое давление, оказывая существенное влияние на кристаллическую решетку и, следовательно, на межатомные расстояния, приводит к росту максимальной частоты колебания атомов и связанной с ней характеристической температуры Дебая. Влияние давления на теплопроводность твердых тел многие авторы [2,3] рассматривают, основываясь на формулу Лейбфрида-Шлемана [4]:

$$\lambda = \text{const} \frac{M\alpha\theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (1)$$

где M – молекулярный вес, α – постоянная решетки, $\theta = h\nu_{\max}/k$ – характеристическая температура Дебая, h и k – постоянные Планка и Больцмана, γ – параметр Грюнайзена.

На основании уравнения (1) давление должно приводить к линейному росту величины решёточной теплопроводности. Однако обзор работ, посвящённых результатам экспериментальных исследований полупроводников и горных пород [5-11] показывает, что давление в основном приводит к интенсивному росту теплопроводности в начальной области давлений до 100 МПа, а далее наблюдается менее интенсивный рост.

Для выяснения причин, вызывающих у одних полупроводников и горных пород линейный рост, а у других интенсивный рост теплопроводности в начальной стадии давления, в данной работе приведены результаты экспериментальных измерений по влиянию гидростатического давления до 400 МПа в области температур 273-523 К на теплопроводность образцов монокристаллического и поликристаллического теллура (Te) р-

типа [12] с концентрацией носителей $p=5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$, халькогенида мышьяка (As_2Se_3)[13], который может быть синтезирован как в аморфном, так и в поликристаллическом состояниях [14,15], гранита [16] и слюдокерамики [17].

Измерения проводились абсолютным компенсационным методом в стационарном тепловом режиме [5] в камере высокого давления, где в качестве среды, передающей давление, использовался газ аргон.

Для выделения решёточной доли теплопроводности и исследования механизма влияния давления на процессы теплопереноса, было исследовано влияние давления до 400 МПа в области температур 273-523 К на электропроводность и термоЭДС образцов теллура. Из этих данных по соотношению Видемана-Франца для случая невырожденного электронного газа была дана оценка вклада электронного и биполярного механизмом в общую теплопроводность. Вычитанием из общей теплопроводности электронной и биполярной составляющих была получена зависимость фоновой теплопроводности монокристаллических и поликристаллических образцов теллура от давления при различных температурах, которая представлена на рис. 1.

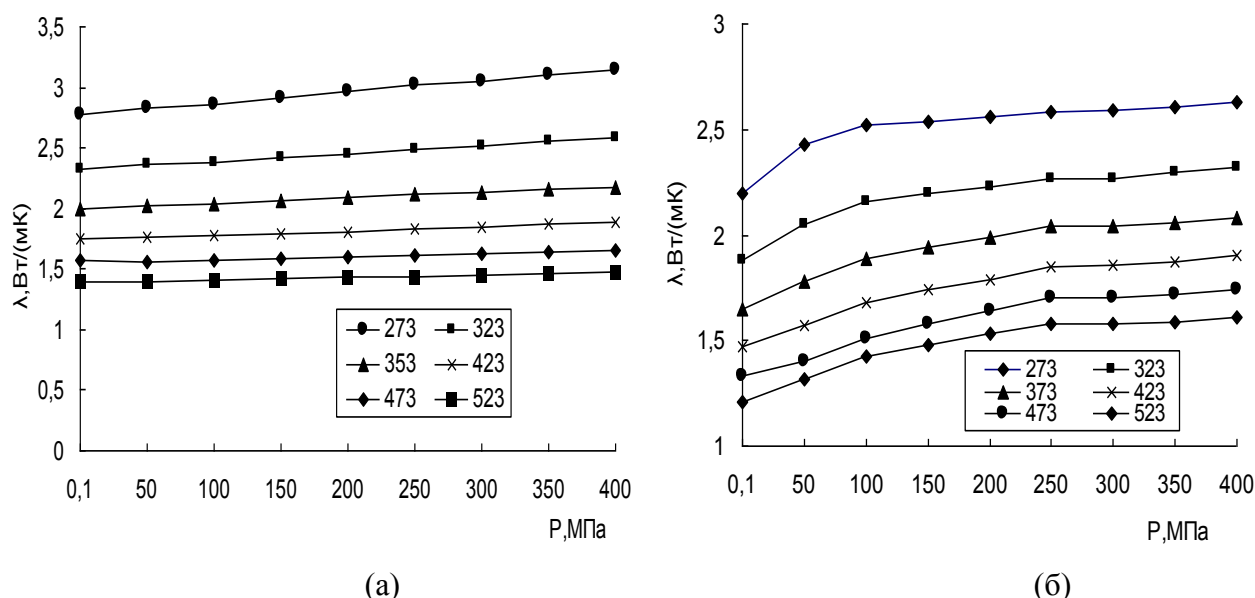


Рис.1. Зависимость теплопроводности монокристаллического (а) и поликристаллического (б) Телот давления при различных температурах

По результатам эксперимента температурная зависимость теплопроводности монокристаллического теллура при атмосферном давлении описывается законом $\lambda_p(T)=CT^{-1.05}$. Гидростатическое давление приводит к линейному росту решёточной теплопроводности (рис.1а) и к изменению характера её температурной зависимости, где $\lambda_p(P,T)=CT^{-1.5}$ при $P=400\text{МПа}$. Температурная зависимость теплопроводности под давлением в монокристаллических соединениях отмечена в работе [3].

Зависимость теплопроводности поликристаллических образцов теллура от температуры при атмосферном давлении имеет вид $\lambda_p(T)=CT^{-0.92}$. Гидростатическое давление приводит к интенсивному росту теплопроводности в начальной области до 100 МПа, а далее стремится к насыщению и ослаблению её температурной зависимости (рис.1б), где $\lambda_p(P,T)=CT^{-0.75}$ при $P=400\text{ МПа}$, которое указывает на начало процесса перехода структуры поликристаллического теллура от хрупкого к пластичному (аморфному) состоянию [18-20].

На рис.2 представлены относительные изменения решеточной теплопроводности образцов теллура (а) и соединения As_2Se_3 (б) от гидростатического давления. Интенсивность

роста теплопроводности в начальной стадии давления до 100 МПа происходит только в поликристаллических образцах одного и того же соединения.

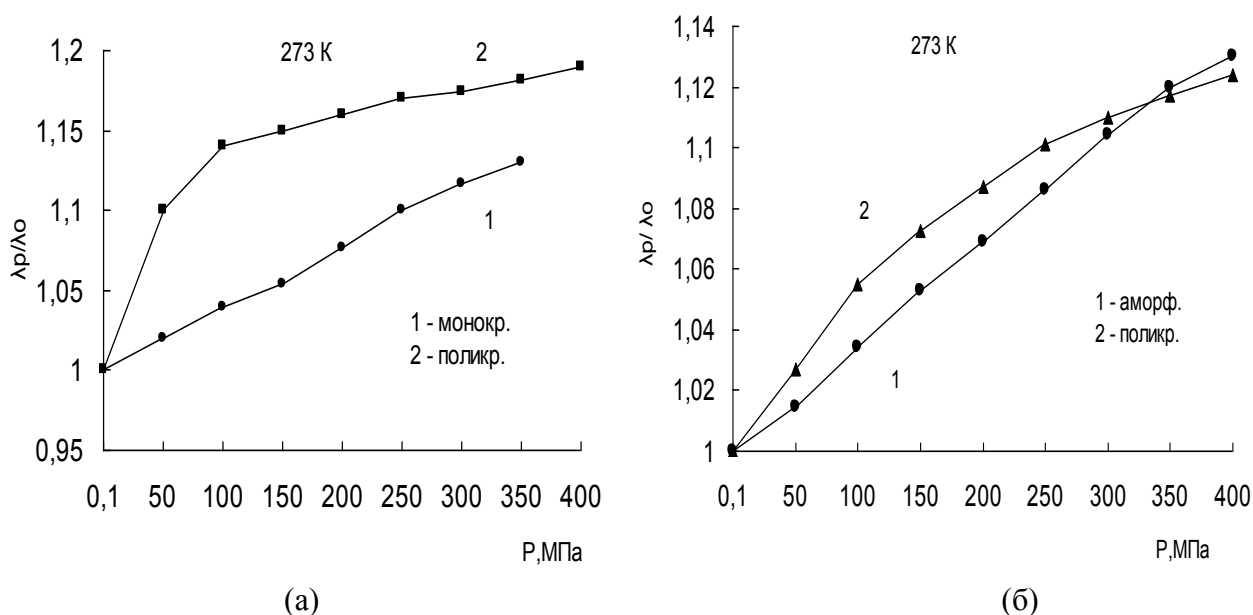


Рис.2. Относительное изменение решеточной теплопроводности Те (а) и As₂Se₃(б) от давления

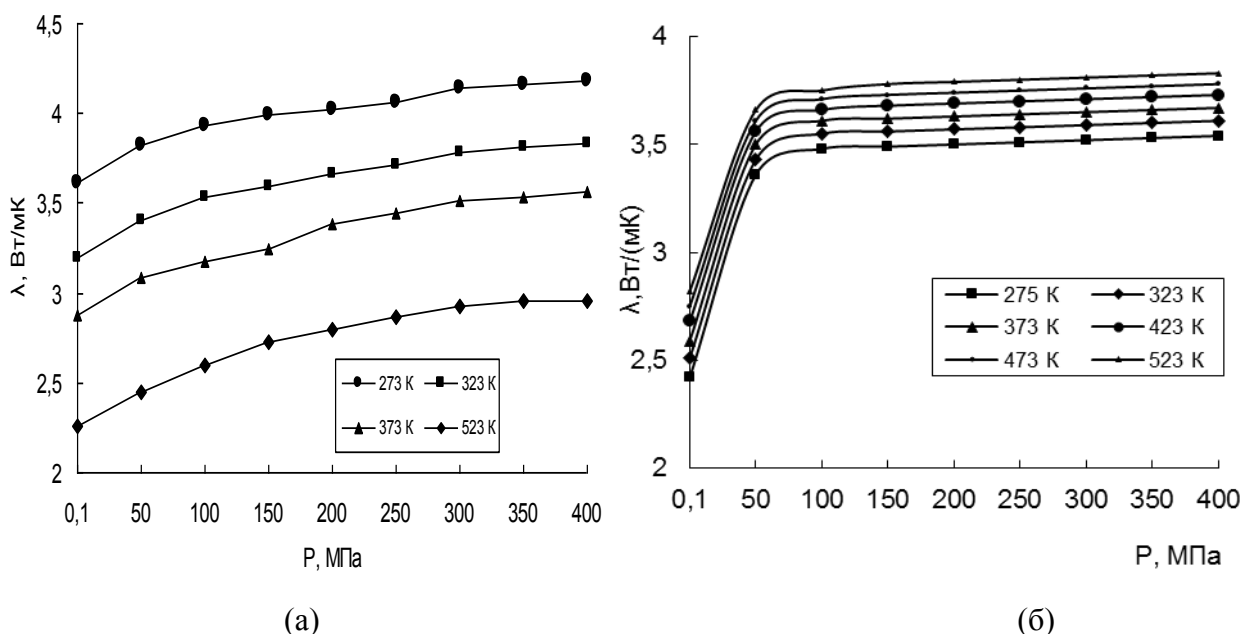


Рис. 3. Зависимость теплопроводности гранита(а) и пористой слюдокерамики (б) от давления при различных температурах

Анализируя работы по влиянию гидростатического давления на теплопроводность диэлектриков, полупроводников и горных пород[5-11]и полученные нами результаты по влиянию давления на теплопроводность образцов гранита[16] (рис.3а) и пористой слюдокерамики[17] (рис.3б),можно предположить, что достаточно большое количество поликристаллических соединений и горных пород в области давлений до 100 МПа имеют признаки фазового перехода 2-го рода[21],причем обратимого, т.к. при понижении давления гистерезиса в зависимости $\lambda_p(P)$ не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Euchen. *Uber die Temperaturabhangigkeit der Warmeleitfahigkeit fester Nichtmetalle. Ann. Phys*, 1911.
 2. O Alm, G.Backstrom . *High Temperatures-High Pressures*. **7** (1975) 235.
 3. В.Е. Селезнев, Н.С. Цыпкина, А.В. Петров, А.А. Аверкин, Ю.А. Логачев. *ФТТ*. **18, 5** (1976) 1423.
 4. Г. Лейбфрид . *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*. Физматгиз, М., 1963.
 5. С.Н. Эмиров. *Дисс.д.т.н.* МЭИ, М., 1997.
 6. K. Horai, J. Susaki. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. **55** (1989) 292.
 7. U. Seipold , R. Engler R. *Gerlands. Beitz. Geophysik Leipzig*. **1** (1981) 65.
 8. D.S. Hughes and F. Savin F. *Phys.Rev.* **61,3** (1967) 861.
 9. Т.С. Лебедев, В.А. Корчин, Б.Я. Савенко и др. *Наук. Думка, Киев*, 1988.
 10. А.Э Рамазанова, С.Н. Эмиров. *Ж. Мониторинг. Наука и технологии*. **2**(2010) 93.
 11. С.Н. Эмиров, А.Э Рамазанова. *Изв. РАН, сер.физ.* **77,3** (2013) 317.
 12. Х. И. Амирханов, Г.Б. Багдуев. *Докл. АН*. **124** (1969) 554.
 13. С.Н. Эмиров. А.Э. Рамазанова, Э.Н. Рамазанова. *Сб.н.тр. Тепловое поле Земли и методы его изучения*. Москва, 2008.
 14. А.А Вайполин, Порай-Кошиц. *ФТТ*. **2, 7** (1960)1656.
 15. З.У Борисов. *Химия стеклообразных полупроводников*. ИЛУ,Л., 1972.
 16. Г.Г. Гаджиев, А.Э. Рамазанова, С.Н. Эмиров. *Изв. РАН. Сер. Физ.* **78,4**(2014) 452.
 17. I.M. Abdulagatov, S.N. Emirov, Kh.A. Gairbekov, S.Ya. Askerovand, E.N. Ramasanova. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 3586.
 18. В.Г. Барьяхтар. А.А. Галкин. *Докл. АН*. **227, 5** (1976) 1079.
 19. А.А. Галкин, В.Г. Барьятар, В.Н Варюхин, О.И. Дацко. *Докл. АН*. **239,4** (1978) 835.
 20. Т.С. Лебедев, В.А. Pudl. *Techn. Univ.Heavy Industry, Ser. Mining*. **35** (1978) 3.
 21. А.Ю. Гуфан. *Сб.тр. межд. симп. «Конденсированные среды при высоких давлениях»*. (2012) 5.
-

СЕКЦИЯ 6

ТЕХНИКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Артанов А.М., Загребин Л.Д., Перевозчиков С.М.,
ФГБОУ ВПО «ИжГТУ имени М.Т. Калашикова»,
426069, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7.
E-mai: artanov525@mail.ru

Измерители ИТ-с-400 и ИТ-λ-400 [1, 2] предназначены для комплексного определения удельной теплоемкости и теплопроводности твердых, сыпучих и жидких материалов в диапазоне температур от 180 до 700 К. Само измерение теплофизических свойств (теплоемкости и теплопроводности) осуществляется методом динамического калориметра в режиме монотонного нагрева со средней скоростью 0,1К/с, с автоматическим управлением эксперимента и обработкой данных опыта.

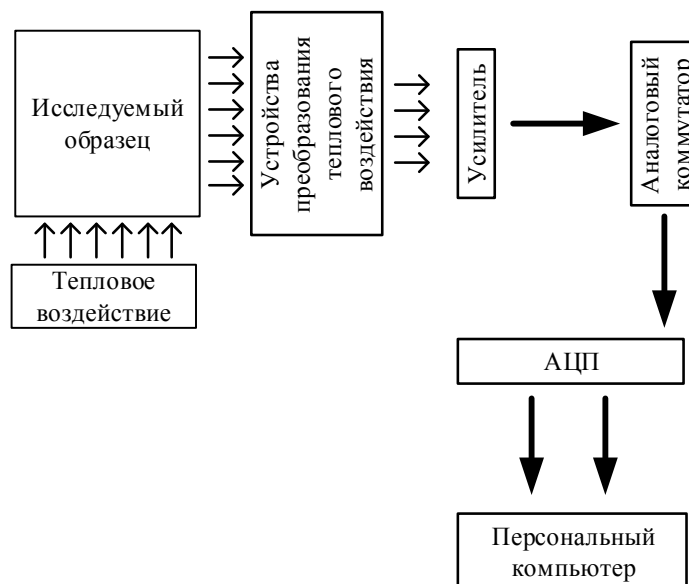


Рис.1. Функциональная схема модернизированных измерителей теплоемкости ИТ-с-400 и теплопроводности ИТ-λ-400

В ходе эксперимента обеспечивается линейный рост температуры на нижней поверхности тепломера за счет регулирования электрической мощности, подаваемой на нагреватель. Температуры адиабатической оболочки и ампулы с образцом в виде цилиндра сечением S и высотой h , измеряемые соответственно при помощи термопреобразователей поддерживаются одинаковыми за счет управления мощностью электрического нагревателя. Теплоемкость образца определяется косвенно, по измеренному времени запаздывания температуры на верхней поверхности тепломера от температуры на его нижней поверхности, а также по известной массе образца и константам прибора. В качестве аналого-цифрового преобразователя (АЦП) использовали малогабаритный многофункциональный измерительный модуль Е14-140-М [3], присоединяемый к персональному компьютеру (ПК) через USB-интерфейс. Модуль позволяет строить многоканальные измерительные системы сбора аналоговых данных, цифровое управления и контроль состояния внешних устройств.

Регулирование температур, регистрация и обработка экспериментальных данных осуществляются с использованием персонального компьютера. Использование Е14-140-М позволило существенно увеличить точность измерения температур, что в свою очередь благоприятно сказалось на точности измерения теплофизических свойств наноматериалов. Темп нагрева образца поддерживается постоянным за счет подачи линейно возрастающего

напряжения на усилитель мощности в соответствии с законом. Кроме того, имеется возможность регулирования темпа нагрева.

Для исключения влияния окислительных процессов на наноматериалы во время проведения эксперимента, измерения проводят в среде аргон (рис. 2). Накачка аргона производится в измерительную ячейку при подготовке к измерениям.

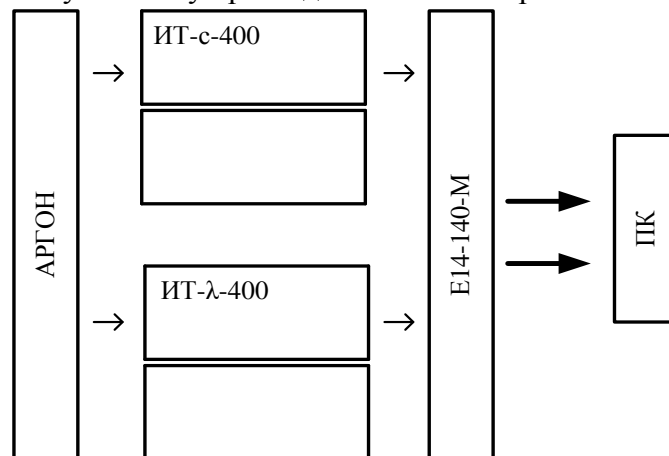


Рис.2. Структурная схема экспериментальной установки

На персональном компьютере в программном обеспечении сигнал записывается в виде временного хода температуры.

С автоматизацией одновременных измерений на приборе ИТ-с-400, ИТ-λ-400 удалось значительно уменьшить трудоемкость получения измерительной информации, сократить время эксперимента, наблюдать фазовые переходы при исследовании некоторых новых материалов. Обработка данных на персональном компьютере позволяет по измеренным величинам определять теплопроводность материала по уравнению:

$$a = \frac{\lambda}{C_P \rho}$$

где ρ - плотность материала ($\text{кг}/\text{м}^3$), C_P - удельная теплоемкость ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$), λ - теплопроводность ($\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$).

Объединение измерительных установок в единую измерительную систему позволяет проводить компьютеризированный сбор данных и их обработку в процессе теплофизического эксперимента. Максимальная относительная погрешность измерения теплоемкости и теплопроводности после автоматизации составит $\pm 5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.С. Платунов, И.В. Баранов, С.Е. Буравой и др.. *Теплофизические измерения*. Изд-во СПбГУНиПТ, СПб, 2010.
2. Пономарев С.В., Мищенко С.В., Дивин А.Г. *Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений*: Монография. В 2 кн. Кн. 1. Тамбов: Издательство ТГТУ, 2006.
3. Руководство по эксплуатации E14-140-M

ОБОРУДОВАНИЕ TAINSTRUMENTS ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Левченко А., Ахметов М.Ф.

TA Instruments USA 159 Lukens Drive, New Castle, DE 19720.

E-mail: alevchenko@tainstruments.com

INTERTECH Corporation, Россия, Москва, 119333, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1.

E-mail mfa@intertech-corp.ru

TAInstruments является ведущим разработчиком и производителем оборудования для термоанализа и реологии. Эта компания предлагает решения для изучения механических свойств, теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности различных материалов в широком температурном диапазоне.

TAInstruments производит универсальные и специализированные dilatометры, динамические и термомеханические анализаторы. Dilатометры серии DIL имеют сменные печи, которые охватывают температурный диапазон от -160°C до 2300°C , и несколько вариантов измерительных систем, включая дифференциальную систему с уникальной точностью измерения ТКЛР. Оптические dilatометры DIL806 и серии Misura позволяют определять свойства материалов без механического воздействия на образец.

Анализаторы температуропроводности Discovery Flash используют метод вспышки и имеют модульную конструкцию. Комбинируя источники излучения и термостаты можно получить анализатор с необходимыми параметрами. TA Instruments предлагает три источника: ксеноновую лампу и два лазерных источника разной максимальной мощности. Тип требуемого источника излучения определяется температурным диапазоном. Термостаты Discovery Flash обеспечивают измерения в диапазоне температур от -150°C до 2800°C и имеют автоматические устройства для смены образцов. Анализаторы Discovery Flash позволяют определять теплоемкость, тепло- и температуропроводность.

Для изучения образцов с низкой теплопроводностью применяются анализаторы DTC и FOX, в которых используется принцип теплового потока. Анализатор DTC-300 применяется для изучения твердых и жидких образцов от -20°C до 300°C . Анализаторы серии FOX предназначены для теплоизоляционных материалов. Особенностью FOX является анализ больших образцов размером более 750 мм с возможностью вакуумирования и поворота образца для усреднения результатов.

Еще одним способом определения теплоемкости и теплопроводности является метод МДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия с модуляцией температуры. Калориметры Discovery DSC и DSCQ2000 позволяют определять теплоемкость за один эксперимент в отличие от классического способа с тремя измерениями. Кроме того, МДСК позволяет измерять теплоемкость в изотермическом режиме. Для определения теплопроводности в соответствии с ASTM E19152 компания TA Instruments выпускает набор калибровочных образцов и расходных материалов.

Компания Intertech Corporation является официальным представителем TA Instruments в России и странах бывшего СССР.

АНАЛИЗ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОГО ИСТОЧНИКА

Беляев В.П., Мищенко С.В., Беляев П.С.

*Тамбовский государственный технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, E-mail: bps@asp.tstu.ru*

Внедрение методов неразрушающего контроля позволяет существенно повысить оперативность исследований характеристик тепло- и массопереноса материалов и изделий и снизить трудовые и материальные затраты на их проведение [1-3]. Развитие импульсных методов неразрушающего контроля коэффициента диффузии растворителей в изделиях из капиллярно-пористых материалов (КПМ) сдерживается существенными затруднениями в обеспечении возможности непрерывного контроля локальных распределений растворителей в твердой фазе анализируемых материалов. Причем, как в плане обеспечения локальности измерений концентрации диффузанта в конкретных точках изделий, так и в контексте необходимости индивидуальной градуировки применяемых электрофизических преобразователей по каждой паре КПМ – растворитель [4-7].

В частности, при необходимости исследований коэффициента диффузии влаги в тонких изделиях из ортотропных КПМ можно использовать метод неразрушающего контроля, основанный на импульсном линейном воздействии дозой диффузанта на плоский участок контролируемого изделия [8, 9]. Анализ показывает, что точность определения искомого коэффициента существенно зависит от погрешности определения момента времени τ_{\max} , соответствующего достигаемому максимуму концентрации U_{\max} растворителя на заданном расстоянии от линии нанесения импульсного воздействия [8-10]. В данной работе рассмотрена теоретическая оценка зависимости погрешности $\delta\tau_{\max}$ от точности измерения локальной концентрации растворителя в заданной точке контролируемого изделия из капиллярно-пористых материалов.

При осуществлении метода [8, 9] наносят импульсное линейное воздействие на тонкое изделие в виде импульса объемом Q диффузанта и измеряют изменение во времени электродвижущей силы (ЭДС) гальванического преобразователя (ГП) на заданном расстоянии x_0 от линии нанесения импульса. Коэффициент диффузии определяют по формуле:

$$D = x_0^2 / (2\tau_{\max}), \quad (1)$$

где τ_{\max} – время, соответствующее максимуму на кривой $U(x_0, \tau)$ изменения концентрации на расстоянии x_0 от источника. Причем в силу монотонности статической характеристики ГП [4, 5] максимумы на кривых изменения концентрации и ЭДС достигаются в один и тот же момент времени τ_{\max} .

Изменение концентрации растворителя в зоне действия источника после нанесения импульса описывается функцией [8]:

$$U(x, \tau) - U_0 = Q / (\rho_0 \sqrt{4\pi D \tau} \exp[-x^2 / 4D\tau]) \quad (2)$$

где $U(x, \tau)$ – концентрация растворителя в исследуемом изделии на расстоянии x от линейного источника импульса массы в момент времени τ ; D – коэффициент диффузии растворителя; ρ_0 – плотность абсолютно сухого исследуемого материала; Q – мощность «мгновенного» источника растворителя, поддействовавшего в начале координат $x=0$, вычисляемая как отношение количества жидкости (подведенной к контролируемому изделию) к произведению длины линии L импульсного воздействия на толщину h

исследуемого листового материала; U_0 – начальная концентрация растворителя в исследуемом материале в момент времени $\tau = 0$.

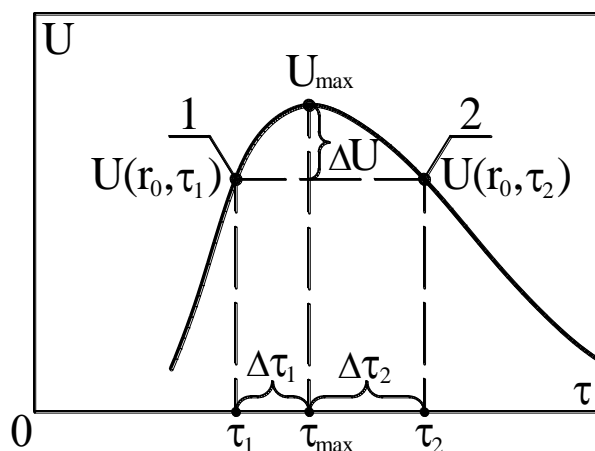


Рис.1

Без ограничения общности примем $U_0=0$. На рис.1 изображена кривая изменения концентрации растворителя на расстоянии x_0 в окрестности своего максимума U_{max} , достигаемого в момент времени $\tau=\tau_{max}$. Пусть ΔU – абсолютная погрешность измерения концентрации U_{max} . Тогда факт достижения максимума может быть ошибочно зафиксирован на восходящей ветви кривой изменения концентрации в точке 1 в момент времени τ_1 или на нисходящей ветви кривой в точке 2 в момент времени τ_2 . При этом абсолютная погрешность определения времени достижения максимума будет соответственно $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$.

Относительная погрешность измерения концентрации в точке максимума определяется следующим образом: $\delta = \Delta U / U_{max}$.

Достижаемое значение концентрации в точке 1 слева от действительного значения максимума равно:

$$U(x_0, \tau_1) = U_{max} (1 - \delta) \quad (3)$$

и может быть получено из (2) с учетом (1):

$$U(x_0, \tau_1) = \frac{Q}{2\rho_0} \cdot \left[(\pi D \tau_1) \exp\left(\frac{\tau_{max}}{\tau_1}\right) \right]^{-1/2} \quad (4)$$

Из (2) с учетом (1) можно получить действительное значение максимума концентрации в момент τ_{max} :

$$U(x_0, \tau_{max}) = \frac{Q}{2\rho_0} \cdot (\pi D \tau_{max})^{-1/2} \exp(-0,5) \quad (5)$$

Деление (4) на (5) с учетом (3) приводит к следующему выражению:

$$1 - \delta = \sqrt{\frac{\tau_{max}}{\tau_1} \exp\left(1 - \frac{\tau_{max}}{\tau_1}\right)} \quad (6)$$

Абсолютная погрешность определения момента достижения максимума в точке 1 равна

$$\Delta\tau_1 = \tau_{max} - \tau_1 \quad (7)$$

Обозначим относительную погрешность определения времени достижения максимума в точке 1:

$$y = \Delta\tau_1 \cdot (\tau_{\max})^{-1}. \quad (8)$$

Тогда из (6) с учетом (7), (8) можно получить уравнение для определения зависимости относительной погрешности определения момента времени достижения максимума на восходящей ветви кривой в точке 1 (рис. 1):

$$(1-\delta) \cdot \sqrt{(1-y) \exp\left(\frac{y}{1-y}\right)} = 1 \quad (9)$$

Аналогичным образом рассматривается точка 2 на нисходящей ветви кривой изменения концентрации (рис. 1).

Достижимое значение концентрации в точке 2 справа от действительного значения максимума равно:

$$U(x_0, \tau_2) = U_{\max} (1-\delta) \quad (10)$$

и может быть получено из (2) с учетом (1):

$$U(x_0, \tau_2) = \frac{Q}{2\rho_0} \cdot \left[(\pi D \tau_2) \exp\left(\frac{\tau_{\max}}{\tau_2}\right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Деление (11) на (5) с учетом (10) приводит к следующему выражению:

$$1-\delta = \sqrt{\frac{\tau_{\max}}{\tau_2} \exp\left(1 - \frac{\tau_{\max}}{\tau_2}\right)} \quad (12)$$

Абсолютная погрешность определения момента достижения максимума в точке 2 равна

$$\Delta\tau_2 = \tau_2 - \tau_{\max} \quad (13)$$

Обозначим относительную погрешность определения времени достижения максимума в точке 2 (рис. 1):

$$z = \Delta\tau_2 \cdot (\tau_{\max})^{-1}. \quad (14)$$

Из (12) с учетом (13), (14) можно получить уравнение для определения z:

$$1-\delta = \sqrt{(1+z)^{-1} \exp\left(\frac{z}{1+z}\right)} \quad (15)$$

На рис.2 представлены рассчитанные по уравнениям (9) и (15) зависимости относительных погрешностей y и z определения времени достижения максимума на восходящей 1 и нисходящей 2 ветвях кривой (рис. 1) от погрешности измерения локальной концентрации растворителя.

Полученные зависимости позволяют найти значения погрешности $\delta\tau_{\max}$ для конкретно выбранной измерительной аппаратуры, характеризующейся заданной точностью измерения локальной концентрации на расстоянии x_0 от источника.

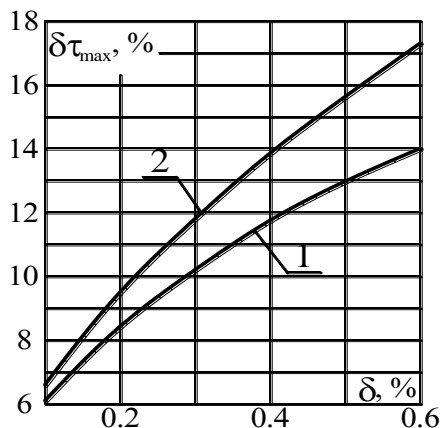


Рис.2

ЛИТЕРАТУРА

1. М.П. Беляев, В.П. Беляев. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. **14** (2008) 41.
 2. М.П. Беляев, В.П. Беляев, А.Г. Дивин. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. **16** (2010) 797.
 3. V.P. Belyaev, M.P. Belyaev, S.V. Mishchenko, P.S. Belyaev. *Measurement Techniques*. **56** (2014) 1190.
 4. С.В. Мищенко, П.С. Беляев, А.П. Фролов. *Метрология*. **8** (1988) 55.
 5. S.V. Mishchenko, P.S. Belyaev, V.A Gladkikh, E.N. Safronova. *Drying Technology*. **17** (1999) 2151.
 6. V.P. Belyaev, M.P. Belyaev, S.V. Mishchenko, P.S. Belyaev. *Science and Business: development ways*. **5** (2013) 175.
 7. В.П. Беляев, М.П. Беляев, С.В. Мищенко, П.С. Беляев. *Измерительная техника*. **10** (2013) 65.
 8. В.П. Беляев, С.В. Мищенко, П.С. Беляев. Патент РФ № 2497099 Открытия. Изобретения. **30** (2013).
 9. V.P. Belyaev, S.V. Mishchenko, P.S. Belyaev. *Global Scientific Potential*. **10** (2012) 157.
 10. С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин и др. *Теоретические и практические основы теплофизических измерений*. ФИЗМАТЛИТ, Москва, 2008.
-

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Гусейнов Г.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
367003, Россия, РД, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94
E-mail: guseinovgg@mail.ru*

В последнее время интенсивно исследуются материалы, обладающие специфическими физико-химическими свойствами – наноматериалы, наножидкости и зернистые среды, насыщенные флюидами.

Вместе с тем, почти не изучены теплофизические свойства этих материалов, и в частности, коэффициент теплопроводности.

Одним из актуальных вопросов физики твердого тела и жидкого состояния является вопрос о выяснении механизмов передачи тепла, теплопроводностью. Перенос тепла теплопроводностью осуществляется отдельными частицами или группами частиц, и методом теплопроводности можно выявить вклады каждой из частиц в переносе тепла. Этот метод, также, позволяет выявить дефекты кристаллической решетки, структурные особенности вещества.

Для выяснения этих вопросов необходимы экспериментальные исследования температурных зависимостей теплопроводности. Исследования позволяют заменить существующие эмпирические формулы, для расчетов теплопроводности, на более качественные – интерполяционные температурные зависимости, близкие к экспериментальным. По-видимому, одна из причин того, что твердые тела и жидкие растворы недостаточно исследованы – в отсутствии надежных устройств для экспериментального измерения коэффициента теплопроводности.

В работе описывается высокоточное устройство, основанное на методе параллельных пластин с тепловой защитой, для определения теплопроводности по абсолютному стационарному методу плоского горизонтального слоя.

Устройство для измерения теплопроводности содержит измерительный прибор и ячейку.

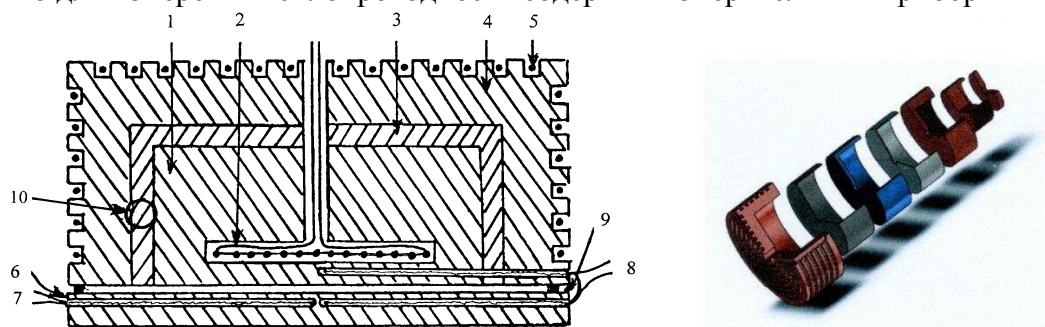


Рис.1. Прибор для измерения теплопроводности:

1,4 - внутренний и наружный медные блоки; 2,5 - внутренний и наружный нагреватели; 3 - керамический охранный стакан, сообщающие поры, которой, насыщены металлом, полупроводником или окислом; 6 - "холодильник"; 7,8 - абсолютная (Т) и дифференциальная (ΔT) термодпары; 9 - фиксированный зазор; 10 – разрез керамического стакана.

В предлагаемом устройстве для создания однородного теплового потока внутренняя часть прибора окружена охранным стаканом, которая изготовлена из термоэлектрического материала.

Охранный стакан представляет собой пористую матрицу, которая насыщается металлом или полупроводником, т.е. термоэлектриком. Пористая матрица-стакан, насыщенная металлом, полупроводником или оксидом – термоэлектриком, имеет низкую теплопроводность, так как представляет собой гетерогенный материал, и в тоже время, обладает в паре с медью высокой термоэдс. Как известно, основным критерием эффективности термоэлектрика является коэффициент термоэлектрической добротности и удельная чувствительность.

В предлагаемой работе нами, из - за введения термоэлектрика в пористые матрицы искусственно увеличена ее термоэлектрическая добротность и удельная чувствительность, за счет того, что коэффициент теплопроводности композита меньше, чем у полупроводника или у металла, и тем самым повышена эффективность применяемого термоэлектрика.

Устройство работает следующим образом: при включении внутреннего нагревателя, выделяемое им тепло, достигает охранный стакан, создает разность температур в дифференциальной термодпаре, что соответствует возникновению разности термоэдс на поверхностях стакана.

Термоэдс, снятый с дифтермодпары, поступает на гальванометр потенциометра Р348, и подается на ВРТ-3 (высокоточный регулятор температуры), который автоматически компенсирует потери тепла через охранный стакан.

Таким образом, тепло, выделяемое в измерительном приборе, последовательно - без потерь проходит сверху вниз, через слой исследуемого вещества, и создает в ней градиент температуры.

Зная толщину образца (L), эффективную рабочую поверхность измерительного прибора (S), мощность внутреннего нагревателя, прошедшую через образец (P), перепад температуры в слое исследуемого вещества (ΔT), коэффициент теплопроводности (λ) оценивали при помощи закона Фурье по формуле для стационарного метода плоского горизонтального слоя:

$$\lambda = P \cdot L \cdot S^{-1} \cdot \Delta T^{-1} \quad (1)$$

где: λ - коэффициент теплопроводности [$\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$];

P - мощность внутреннего нагревателя, прошедшая через образец [Вт];

L - толщина образца [м]; S - эффективная рабочая поверхность [м^2];

ΔT - перепад температуры на образце [К].

При помощи описанного выше прибора можно измерять теплопроводность твердых тел и газов.

Для измерения теплопроводности растворов, наножидкостей, а также пористых материалов, насыщенных флюидами была изготовлена специальная ячейка.

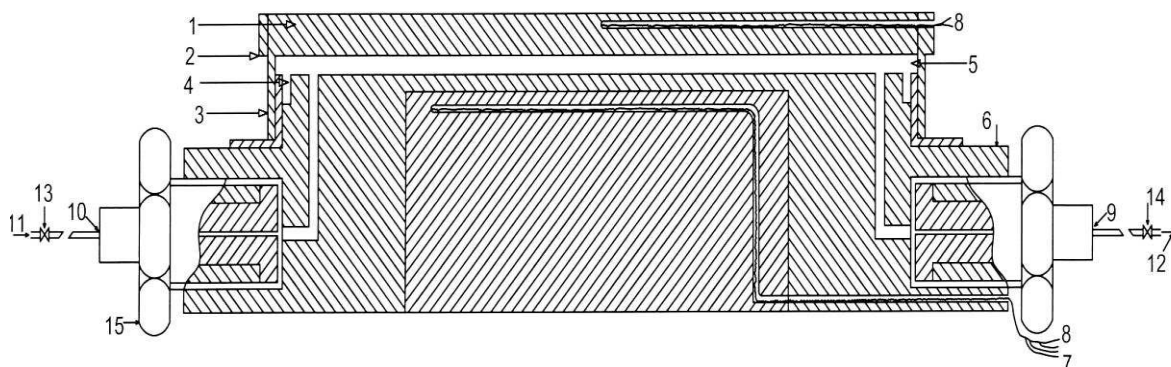


Рис.2. Ячейка для измерения теплопроводности (сталь 12X18Н10Т):

1–верхняя – “горячая” пластина; 6–нижняя пластина – „холодильник”; 3–боковая стенка (перемычка); 2–кольцо–ободок; 5–полость для исследуемого вещества; 12–вывод (газа или жидкости); 13,14–вентили; 15–гайка; 16–штуцер; 9,10 – капилляры из нержавеющей стали 12X18Н10Т; 4–щель; 11–впуск (газа или жидкости); 8,7– абсолютная (T_2) и дифференциальная (ΔT) термопары.

Ячейка состоит из двух металлических дисков, изготовленных из разных металлов, снабжена термопарами T и ΔT . Верхний диск условно называется „горячей пластиной”, а нижний - „холодильником”.

В работе обоснован выбор конструкционных материалов для изготовления устройства.

Заправку ячейки исследуемым раствором, расплавом, газом производили по каналам, находящимся в „холодильнике”, и выходящим в пространство, образованное „горячей” и „холодной” пластинами и перемычкой.

При измерении теплопроводности исследуемое вещество полностью герметизировано в зазоре между пластинами и перемычкой.

Измерительная ячейка размещается под измерительным прибором, зажимаясь прессом, приводится в плотный тепловой контакт с ней рис.3, помещается в автоклав и термостатируется.

В собранном виде устройство для измерения теплопроводности изображено на рис.3.

Измерительный прибор изолирован от ячейки тонким слоем диэлектрика – фторопластом-4, толщиной 10^{-5} м. В этом случае термопары располагались в отверстиях, просверленных строго горизонтально к рабочей поверхности ячейки.

При измерениях под давлением устройство помещается внутрь автоклава - рис.4, где и создаются необходимые давления.

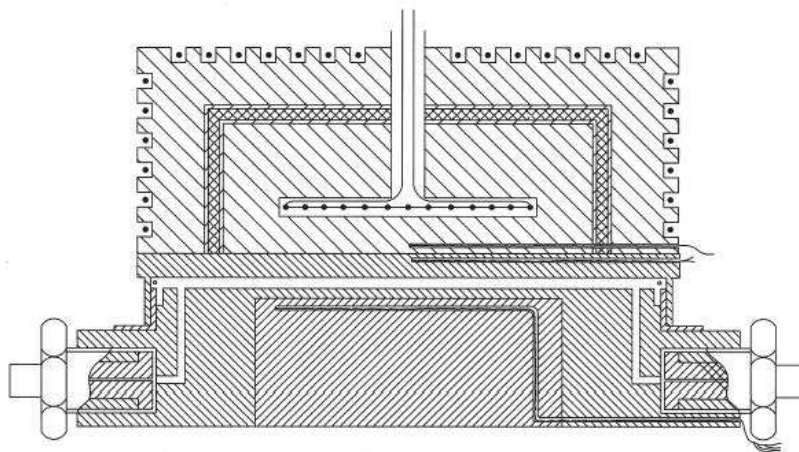


Рис.3

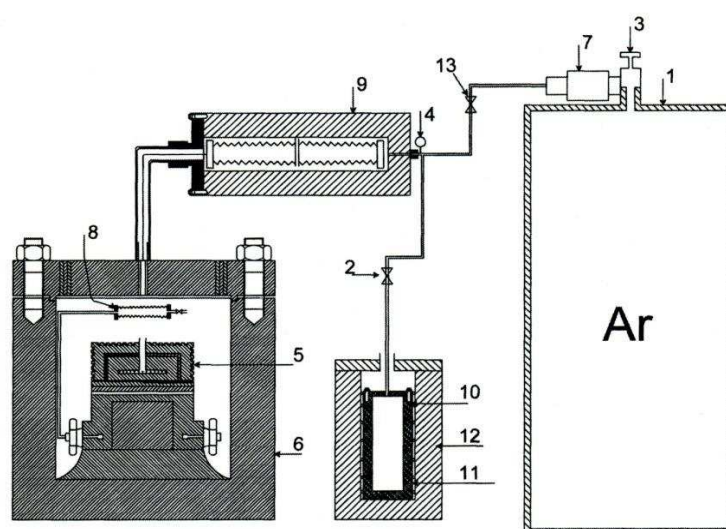


Рис. 4. Принципиальная схема установки для создания давления: 1 - баллон с аргоном; 2,3,13 – вентили; 4 – образцовый манометр (МО); 5 – устройство для измерения теплопроводности; 6 – автоклав; 7 – система очистки аргона; 8 – сильфон из фторопласта-4; 9 – камера высокого давления с дифференциальным сильфоном; 10 – термокомпрессор (сосуд с охлажденным аргоном); 11 – нагреватель; 12 – сосуд с жидким азотом

Таким образом, за счет применения в измерительном приборе охранный стакан одновременно обладающего и свойствами теплоизолятора, и в то же время, имеющего высокую термоэдс в паре с медью, позволило повысить точность определения теплопроводности этим прибором, что и отличает его от существующих устройств. Применение же отдельной ячейки позволяет измерять этим устройством большой спектр веществ в широком интервале параметров состояния.

Устройство позволяющее исследовать теплопроводность газов, жидкостей, твердых тел в широком интервале температур 100К – 700К и давлениях до 100МПа, включая области фазовых переходов и критического состояния вещества.

Устройство не имеет аналогов у нас в стране и за рубежом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕЛЬТЬЕ

Дерябина М.А., Муравьева М.Г., Сафонова М.Э., Любимова Д.А.
*Тамбовский государственный технический университет,
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106. E-mail: kafedra@uks.tstu.ru*

Важнейшими свойствами (показателями качества) материалов, применяемых в качестве теплоизоляции или теплоносителей, являются их теплопроводность, удельная теплоемкость, температуропроводность. Знание теплофизических характеристик материалов способствует также выбору оптимальных режимов процессов их переработки.

Существует много способов нахождения теплопроводности материалов. При экспериментальном определении коэффициента теплопроводности, как правило, стремятся к созданию одномерного температурного поля.

Для определения коэффициента теплопроводности исследуемого материала, необходимо измерить в стационарном режиме тепловой поток, проходящий через исследуемый образец, и температуры его изотермических поверхностей.

При выборе геометрических размеров исследуемых образцов материалов с низкой теплопроводностью необходимо выполнять условие, обеспечивающее одномерность температурного поля. Для устранения тепловых потерь с боковых поверхностей образца используют тепловую изоляцию.

К недостаткам метода следует отнести трудности, связанные с устранением термических сопротивлений, возникающих в местах контакта образца с поверхностями нагревателя и холодильника.

Для уменьшения контактного термического сопротивления поверхности образца и теплообменников подвергают тщательной обработке, а для обеспечения хорошего контакта создают значительные сжимающие усилия.

Несмотря на свою методическую простоту, практическое применение методов стационарной теплопроводности для определения соответствующих коэффициентов сопряжено с трудностями создания одномерного температурного поля в исследуемых образцах и учета тепловых потерь.

Если в эксперименте создать условия, когда через пластину будет проходить неизменный во времени и равномерно распределенный тепловой поток q , то после достижения стационарного режима в этой пластине установится линейное распределение температуры, а на поверхностях пластины можно измерить два значения температур T_1 и T_2 [1].

Особенностью предлагаемой измерительной установки является применение элементов Пельтье в качестве преобразователей теплового потока.

Рабочий участок установки состоит из исследуемого образца материала, представляющего собой пластину в форме квадрата со стороной 40 мм и толщиной 3.6мм.

Образец помещен между двумя медными пластинами, толщиной 0,5 мм, в которые встроены термоэлектрические преобразователи типа ТХА, с диаметром рабочей части также 0,5 мм. По другую сторону от нижней медной пластины расположен элемент Пельтье. Для задания разности температур на образце используются два теплообменника (см. рис.1). Через штуцеры в эти теплообменники поступают потоки теплоносителя от двух термостатов.

Для снижения тепловых потерь вокруг исследуемого образца, медных пластин и элемента Пельтье предусмотрена теплоизоляция из пенопласта.

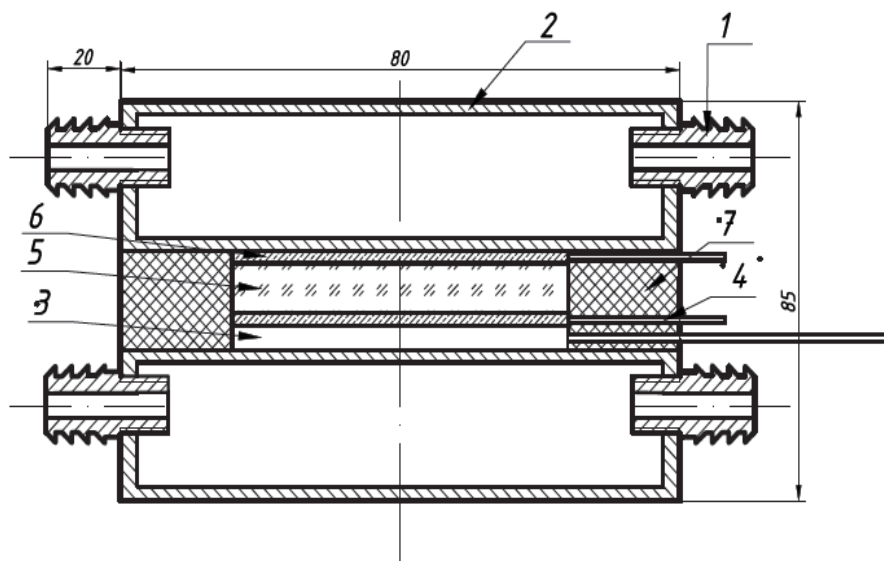


Рис.1. Установка для определения теплопроводности материалов: 1 – штуцер, 2 – теплообменник, 3 – элемент Пельтье, 4 – термопара, 5 – исследуемый образец (стекло), 6 – медная пластина, 7 – пенопласт.

Описанное измерительное устройство применялось в составе измерительной установки, сбор экспериментальных данных в которой осуществлялись при помощи платы NI USB 9211, предназначенной для работы с термопреобразователями различных типов. Обработка экспериментальных данных осуществлялась в персональном компьютере, по программе, разработанной в LabView 2009.

Проведенные калибровочные эксперименты с образцами полиметилметакрилата показали, что погрешность измерения теплопроводности при помощи данного измерительного устройства не превышает 10 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. *Теоретические и практические основы теплофизических измерений*. Под ред. Пономарева С.В..М.: Физматлит, 2008.
2. С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин. *Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений: Монография*. В 2 кн. Кн. 1. Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов, 2006.

ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Дивин А.Г., Пономарев С.В., Беляев П.С., Петрашева М.А.

Тамбовский государственный технический университет.

E-mail: kafedra@uks.tstu.ru

В процессе переработки полимерных материалов в жидкой фазе эффективная вязкость последних довольно высока. Это приводит к тому, что в процессе сдвигового течения

жидких маатиралов по каналам различной формы выделяется тепло за счет диссипации механической энергии сил вязкого трения. Мощность тепловыделений бывает столь высокой, что приводит к значительному повышению температуры в потоке и вызывает необратимые структурные изменения. Температурное приращение, в свою очередь, зависит от теплофизических характеристик полимерного материала. По данным российских исследователей 80-85 % затрат энергии на перемещение полимера в пластикационном цилиндре с помощью шнека превращается в тепло и вызывает приращение температуры рабочей среды на 100 – 150 °С [1].

Температурный режим в процессе производства изделий из полимерных материалов оказывает существенное влияние на качество продукции. Так, например, термореактивные материалы имеют небольшой температурный диапазон переработки. При температуре 363 К они имеют высокую вязкость, а при температурах выше 373-393 К начинаются необратимые структурные изменения, что приводит к их затвердеванию в технологических аппаратах.

Основными дефектами, возникающими при экструзионном изготовлении изделий из резинотехнических материалов, являются их пористость и преждевременная вулканизация (подвулканизация). Это объясняется тем, что при экструзии резиновых смесей диссипация энергии происходит более интенсивно.

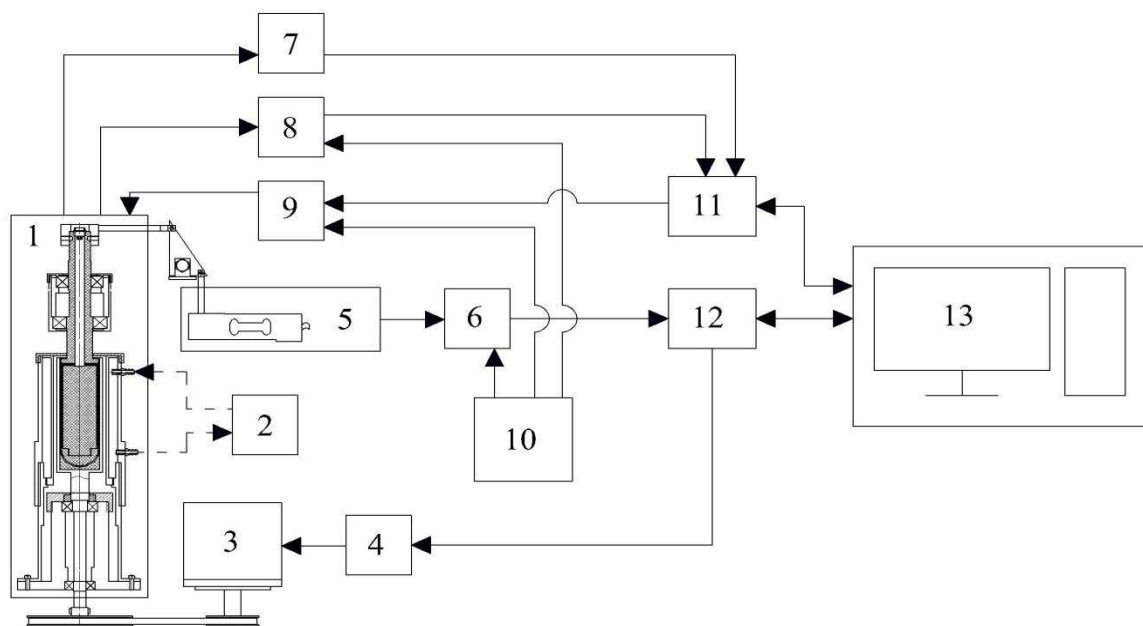
Таким образом, существует проблема выбора режимных параметров технологических процессов изготовления изделий из полимерных материалов с высокой эффективной вязкостью, сопровождающихся диссипацией механической энергии сил вязкого трения при сдвиговом неизотермическом течении, при которых максимальная температура в потоке жидкости не превысит заранее заданного значения.

Для расчета рациональных режимных параметров, обеспечивающих заданные ограничения на распределение температурного поля в сдвиговом потоке, применяют методы математического моделирования. При этом в математические модели входят теплофизические и реологические свойства материалов в качестве параметров. Значения этих параметров возможно определять с помощью разработанной авторами доклада теплофизической измерительной установки. Конфигурация измерительного устройства основана на использовании двух коаксиальных цилиндров. В пространстве между цилиндрами находится исследуемый материал в жидкой фазе. При этом наружный цилиндр вращается, внутренний остается неподвижным, а тепловой поток направлен от внутреннего цилиндра к внешнему.

В отличие от известного метода [2] внутренний цилиндр изготовлен из полиэфирэфиркетона, представляющего собой термостойкий полимер. Рабочая часть данного цилиндра имеет основной и охранные нагреватели, а также термопреобразователи сопротивления, сигналы которых позволяют получать информацию, позволяющую рассчитывать искомые теплофизические свойства жидкости в соответствии с разработанной методикой [3].

На базе измерительного устройства изготовлена автоматизированная измерительная установка под управлением персонального компьютера. (см. рис. 1). Программное обеспечение установки разработано в среде LabView 2009 [4]. Измерительная установка позволяет определять зависимость теплопроводности, коэффициента температуропроводности, а также зависимость касательного напряжения в слое жидкости от скорости сдвига.

В докладе приведены результаты экспериментального определения зависимости теплофизических и реологических характеристик для ньютоновских и неньютоновских жидкостей. Эти данные можно использовать для расчета температурных полей в сечении технологических каналов при его течении.



---- – теплоноситель
——— – электрический сигнал

Рис. 1. Функциональная схема измерительной установки

1 – измерительное устройство; 2 – жидкостный термостат; 3 – двигатель шаговый (FL130BYG); 4 – блок управления шаговым двигателем (SMD-82); 5 – тензодатчик (ТОКВЕС); 6 – преобразователь ТОКВЕС TL-30; 7 – термоэлектрический преобразователь; 8 – мостовая измерительная схема; 9 – блок управления мощностью охранного нагревателя; 10 – источник питания постоянного тока; 11 – плата сбора данных (NI USB 9162); 12 – плата сбора данных (NI PCI); 13 – персональный компьютер.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Колодежнов, А.В. Колтаков. *Моделирование диссипативного разогрева для сдвиговых течений неньютоновских жидкостей в плоских каналах*. Монография ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия». Воронеж: ВГПУ, 2008.
2. A.G. Divin, S.V. Mishchenko, S.V. Ponomarev, G.V. Mozgova, A.G. Tkachev. *An automated measurement setup for studying the dependences of the thermal conductivity and rheological characteristics of non-Newtonian fluids on the shear rate*. (2008) *Instruments and Experimental Techniques* **51** (3) 480.
3. М.А. Петрашева, А.Г. Дивин. *Нестационарный метод определения теплофизических характеристик жидких полимерных материалов при сдвиговом течении*. Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. **11** (2013) 66.
4. М.П. Беляев, В.П. Беляев, А.Г. Дивин. *Автоматизированная система неразрушающего контроля коэффициента диффузии растворителей в тонких изделиях из капиллярно-пористых материалов*. Вестник Тамбовского государственного технического университета. **16. 4** (2010) 797.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПЕРЕЧНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ МИШЕНИ, ВОЗБУЖДЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

Новиков И.И.¹, Ермишкин В.А.¹, Кудрявцев Е.М.², Минина Н.А.¹

¹ИИМЕТ РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49,

e-mail: minina@imet.ac.ru

²ФИАН РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, дом 53,

e-mail: kudriavt@sci.lebedev.ru

При изучении температуропроводности была использована эллипсовидная мишень, изготовленная из медной фольги толщиной 50мкм. Контур мишени описывается уравнением эллипса:

$$\frac{x^2}{22,25^2} + \frac{y^2}{13,25^2} = 1 \quad (1)$$

Мишень крепилась с помощью клея к бумаге, натянутой на металлическую рамку. Рамка монтировалась в специальную установку, которая позволяла прицельно направлять лазерный луч на поверхность мишени [1, 2]. Лазерный импульс мощностью 10Вт и длительностью 0,3 с попадал в один из фокусов мишени. Фотометрический анализ видеозаписи, на которой была отснята поверхность мишени в течение всего эксперимента, включая некоторое время до лазерного воздействия, зафиксировал аperiodические колебания величины площади под спектральной кривой излучения мишени, возбужденные воздействием лазера. Эти площади в условных единицах выражают энергии излучения. Лазерный луч, направленный по нормали к поверхности мишени в один из ее фокусов, передает ей механический импульс, который вызывает ее смещение в направлении его действия. Поверхность мишени, на которую попал лазерный импульс, прогибается так, что ее слой, обращенный к лазеру, оказывается под действием напряжений сжатия, тогда как другая его поверхность становится растянутой. После выключения лазера, упругие силы, возникающие в мишени при изгибе, вызывают ее обратное движение, но по инерции она проходит равновесное положение и при дальнейшем движении приобретает обратную кривизну, при которой знак напряжений, действующих на обеих поверхностях, меняется на обратный. Этот процесс многократно повторяется, что и приводит к возникновению механических поперечных колебаний, которые действуют наряду с колебаниями теплового поля, вызываемыми многократными отражениями теплового поля, возбужденного локальным разогревом мишени энергией лазерного импульса, которое было рассмотрено нами ранее [1]. Между этими колебательными процессами возникает взаимодействие, так как, с одной стороны, характер напряжений изменяет процесс излучения света поверхностью мишени, а с другой, - при механических колебаниях происходит диссипация упругой энергии, повышающая энергию ее теплового поля. На рис.1 показано изменение энергии, излучаемой фрагментом 0,254×0,254 мм² геометрического центра поверхностью мишени, за первые 50 с после выключения лазера.

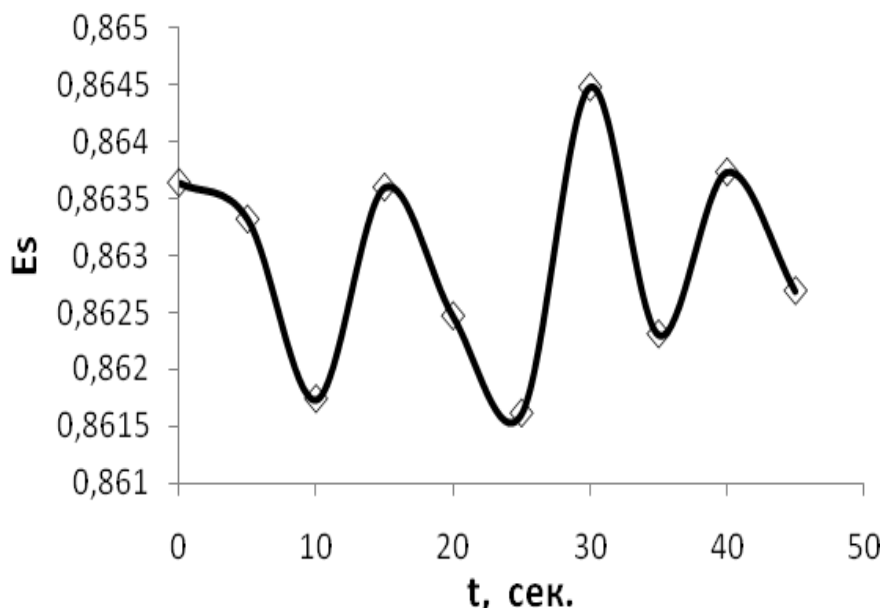


Рис.1. Колебания энергии излучения геометрического центра поверхности мишени в первые 50 с процесса колебаний

В [1] было показано, что энергия излучения (Q) в физических единицах может быть выражена формулой:

$$(Q) = CE_s \quad (2)$$

где: C - размерная константа для исследуемого материала, E_s - удельная энергия излучения в условных единицах. Для меди $C = 0,375$. Удельная энергия материала (E) излучающего тела может быть определена по энергии излучения (Q) по формуле:

$$(E) = \frac{CE_s}{A} \quad (3)$$

Учитывая, что энергия фрагмента материала мишени при комнатной температуре равна его тепловой энергии, которой он обладает при комнатной температуре, т. е. $Q = cmT_k$ из формулы (3) можно получить значение новой размерной константы (C/A), воспользовавшись измерениями: E_s при комнатной температуре для достаточного числа фрагментов поверхности мишени и усреднив ее значение. Это и было сделано по результатам 7 измерений. Полученное значение константы равно $(C/A) = 0,375$. Воспользовавшись данными, представленными на рис. 1 для фрагмента мишени площадью $2,54 \times 2,54 \text{ мм}^2$, расположенного в ее центре, были получены значения внутренней энергии этого фрагмента в исходном и в нагруженном напряжением сжатия и растяжения состояниях. Данные этих измерений приведены в таблице №1. С их помощью были определены стрелы прогиба мишени в крайних положениях, которые соответствуют моментам достижения максимальных напряжений сжатия и растяжения в ее поверхностном слое, доступном наблюдению. Схема оценки величины стрелы прогиба, которую получает мишень в результате воздействия лазерного импульса, показана на рис. 2.

Из анализа схемы была получена формула для оценки стрелы прогиба f , которую можно записать в виде:

$$f = \rho(1 - \cos a) \quad (3)$$

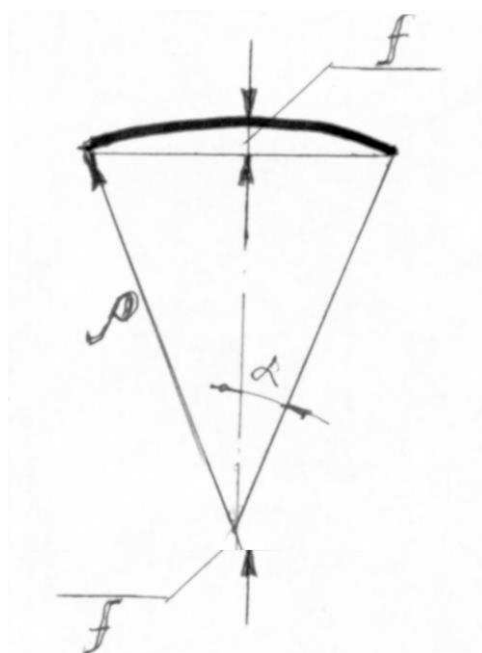


Рис.2. Схема определения стрелы прогиба мишени при лазерном воздействии

Величину действующих напряжений на наблюдаемой поверхности мишени определяли по формуле, полученной из уравнения:

$$E_{\sigma} - E_0 = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (4)$$

где: E_{σ} - удельная энергия материала мишени под нагрузкой, E_0 - удельная энергия материала мишени в исходном состоянии, E - нормальный модуль материала мишени. Выражение для оценки радиуса кривизны ρ получали из равенства двух формул для определения деформации пластины при изгибе [3]:

$$\frac{\sigma}{E} = \frac{\delta}{2\rho} \quad (5)$$

где: δ - толщина мишени.

Таким образом, воздействие единичного лазерного импульса на эллипсоидную мишень из медной фольги толщиной 50 мкм приводит к возникновению не только колебаний температурного поля, но и возбуждению в ней механических поперечных колебаний со стрелой прогиба ~ 1 мм.

Таблица №1. Результаты определения стрелы прогиба (f) мишени при лазерном воздействии

№	Положение мишени	E , Дж	ΔE , Дж	σ , кг/мм ²	ρ , см.	f , мм.
1	нейтральное	0,3291	-	0	∞	0
2	выпуклое	0,3311	0,00199	22,28	28	0,922
3	вогнутое	0,3264	0,00267	25,83	24,2	1,063

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 14-08-00417а, 14-08-00981а).

ВЫВОДЫ:

1. В результате анализа механических колебаний, возбужденных в эллипсовидной мишени из медной фольги воздействием единичного лазерного импульса с помощью ФАСИ были получены оценки значения стрелы прогиба мишени при ее выпуклом и вогнутом положениях.

2. Установлено, что между температурными и механическими колебаниями происходит взаимодействие как вследствие рассеяния упругой энергии при механических колебаниях, так и в результате изменений энергии теплового поля, вызывающих изменения амплитуды напряжений и нормального модуля.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Новиков, В.А. Ермишкин, Е.М. Кудрявцев, Н.А. Минина. *Колебания теплового поля в эллиптической мишени, возбуждаемые лазерным импульсом*. Казань, 2014.
2. И.И. Новиков, В.А. Ермишкин, Е.И. Кудрявцев, Н.А. Минина. *Изучение температуропроводности методом фотометрического анализа излучения от мишени после лазерного воздействия*. Казань, 2014.
3. В.И. Феодосьев. *Сопротивление материалов*. М.: Из-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999.

КОЛЕБАНИЯ ТЕПЛООВОГО ПОЛЯ В ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ МИШЕНИ, ВОЗБУЖДАЕМЫЕ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

Новиков И.И.¹, Ермишкин В.А.¹, Кудрявцев Е.М.², Минина Н.А.¹

¹ИМЕТ РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49,

e-mail: minina@imet.ac.ru

²ФИАН РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, дом 53,

e-mail: kudriavt@sci.lebedev.ru

Известно, что наибольшее распространение в технике измерений теплофизических свойств металлов и сплавов получили методы, использующие стационарные температурные поля, которые создаются в исследуемых образцах. При простейшей форме образцов это дает возможность воспользоваться уравнением теплопроводности Фурье для определения коэффициента температуропроводности [1]. Применение лазерных источников с высокой энергетической интенсивностью в сочетании с фотометрическим анализом структурных изображений (ФАСИ) [2] процессов распространения тепловых потоков по телу металлической мишени создает возможность измерить теплофизические характеристики материалов в условиях кратковременных экспериментов. В проведенной серии экспериментов изучалось распространение температурного поля в эллипсовидной мишени из медной фольги толщиной 50 мкм, которое создавалось в результате импульсного лазерного воздействия. Импульс мощностью 10 Вт и длительностью 0,3 с создавался с помощью непрерывного СО₂-лазера, направлялся в один из фокусов эллипса. Состояние поверхности мишени до воздействия лазера и после него непрерывно записывалось видеокамерой. Внешний вид экспериментальной установки - на рис. 1.

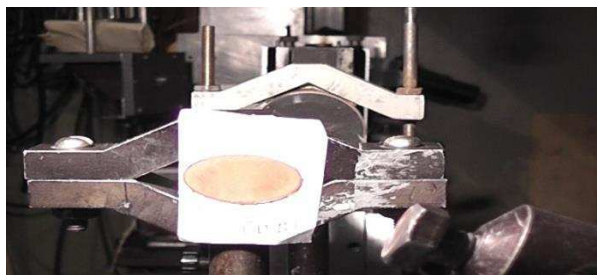


Рис. 1. Внешний вид установки с исследуемым образцом.

При воздействии лазерного пучка на один из фокусов вокруг него возбуждается концентрическая тепловая волна, которая, достигая краев образца, отражается от них и собирается в другом фокусе. После этого тепловая волна исходит из него и процесс ее распространения возобновляется. В результате в исследуемом образце возникает температурное поле, в котором самопроизвольно поддерживается режим непрерывных температурных колебаний. Информация о характере распределения интенсивности тепловой энергии по поверхности образца и его изменении во времени была получена с помощью (ФАСИ). В виду того, что элементарным актом отражения света от поверхности тела является взаимодействие фотонов света с электронами металла, они дают представления об изменениях в их состояниях в результате воздействия. Результаты анализа спектров яркости отражения видимого света выводятся в виде графиков в координатах «яркость отраженного потока света - его спектральная плотность». В ФАСИ предусмотрена возможность выделения отдельных интервалов яркости с помощью их цветного окрашивания. По оси ординат откладывается спектральная плотность яркости отражения $p(I)$, под которой понимается отношение числа пикселей, имеющих одинаковую окраску, соответствующую выбранным интервалам яркости отражения видимого света от поверхности фрагмента $n(I)$, к общему числу пикселей, на которое было разбито изображение фрагмента N , т.е.

$$p(I) = \frac{n(I)}{N}. \text{ По оси абсцисс отложено значение яркости отражения в условных единицах}$$

линейной шкалы, в которой за нулевое значение принимается полное поглощение падающего на фрагмент видимого света, а единица соответствует полному отражению падающего света. Предварительно на спектрах яркости отражения света, до и после физического воздействия известной природы на образец, с помощью цветового окрашивания выделяются характеристические интервалы яркости, соответствующие областям, где происходят наибольшие изменения спектра. ФАСИ дает возможность установить количественную связь между структурными изменениями и значениями интенсивности физических воздействий, которые их вызвали независимо от их физической природы. В нашем случае это было излучение лазера. На рис. 2 показан типичный пример вывода результатов ФАСИ для изменений в структурных и спектральных состояниях поверхности медной мишени при воздействии лазера. Ниже изображений структуры фрагмента $0,254 \times 0,254 \text{ мм}^2$ приведены соответствующие им спектры яркости отражения видимого света от них. Из рисунков видно, что имеются качественные и количественные различия в характере распределения и конфигурациях окрашенных участков поверхности мишени. ФАСИ позволяет измерить эти различия. Их можно видеть из таблицы №1. В программе предусмотрена и количественная оценка общих площадей под спектральными кривыми. В результате обработки видеозаписи наблюдений за состоянием поверхности мишени после лазерного облучения одного из ее фокусов были получены зависимости спектральных плотностей во всех выделенных интервалах спектра и площадей под всеми спектральными кривыми с пятисекундными интервалами.

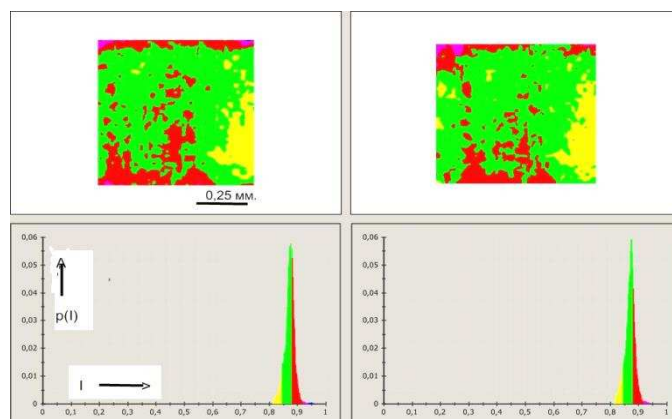


Рис.2. Изменения структуры и спектров яркости фрагмента медной мишени окружающего фокус эллипса, который не подвергался воздействию лазерного пучка в исходном состоянии. Слева состояние фрагмента до облучения, справа его состояние спустя 145 сек после лазерного воздействия.

Таблица №1. Изменения окраски фрагмента мишени вокруг облученного фокуса

Время от момента включения лазера, с.	Окраска выделенных интервалов спектра и их спектральная плотность		
	Красная	Зеленая	Желтая
0	0,086777	0,436403	0,013431
145	0,288553	0,746158	0,181240

Эти зависимости приводятся на рис. 3, 4 и они однозначно свидетельствуют о возбуждении в медной мишени при лазерном облучении одного из ее фокусов переменного температурного поля, изменения которого во времени носят аперриодический затухающий характер. Пространственное распределение этого поля отличается неоднородностью, при котором пограничные области мишени и области, окружающие оба фокуса, отличаются повышенной поглощающей способностью по сравнению с другими областями мишени. При этом резкое изменение окраски мишени, свидетельствующее о наличии значительных температурных градиентов, наблюдается вблизи фокусов. На рис.3 можно видеть, что зависимости спектральной плотности от времени во всех трех интервалах, колеблются с практически одинаковыми фазами и периодами. Те же закономерности можно отметить на зависимости величины площадей под спектральными кривыми яркости отражения видимого света от времени. Физический смысл площадей под спектральными кривыми в каждый момент времени заключается в энергии, которая излучается единицей площади поверхности мишени в единицу времени. Из рис. 4 видно, что лазерное облучение одного фокуса эллипсовидной медной мишени придает колебательный характер излучению видимого света от ее поверхности.

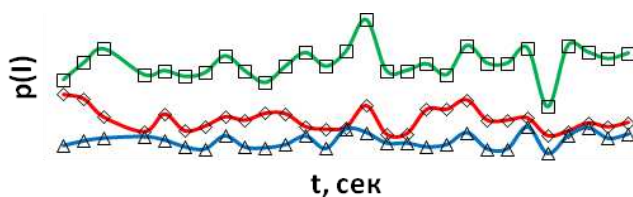


Рис.3. Характер изменения спектральной плотности излучения видимого света от поверхности эллиптической медной мишени, испытавшей воздействие лазерного импульса в одном из своих фокусов (\diamond -в I интервале, \square -во II интервале, Δ -III интервале спектра)

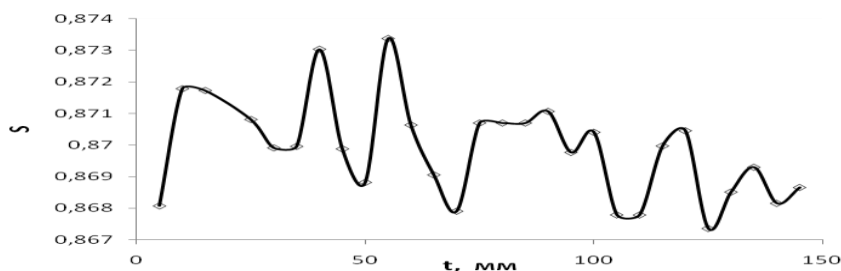


Рис.4. Колебательный характер излучения поверхностью мишени, испытавшей воздействие лазерного импульса.

ВЫВОДЫ:

1. Лазерный импульс, направленный в фокус эллипсоидной мишени, возбуждает в ней переменное температурное поле, которое обнаруживается, благодаря колебательному характеру излучения видимого света от поверхности мишени.
2. Фотометрический анализатор структурных изображений (ФАСИ) позволяет обнаружить изменения в характере излучения мишени, вызванные воздействием лазерного импульса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 14-08-00417а, 14-08-00981а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.С. Платунов, И.В.Баранов и др. *Теплофизические измерения*. Санкт-Петербург, 2010.
2. В.А. Ермишкин, Д.П. Мурат, В.В. Подбельский. *Информационные технологии фотометрического анализа усталостной повреждаемости материалов. Информационные технологии*. **11** (2007) 65.

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ

Лепешкин А.Р.

ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»,
Россия, 111116 г. Москва, ул. Авиамоторная, 2. E-mail: lepeshkin.ar@gmail.com

Исследование теплофизических свойств: температуропроводности и теплопроводности металлических материалов в поле действия центробежных ускорений и сил [1-3] является новой и сложной проблемой, решение которой имеет актуальное значение для оценки

теплового состояния вращающихся деталей газотурбинных двигателей и других энергетических турбомашин.

В [4, 5] приводятся сведения по электронному явлению в металлах, которое опытным путем установили русские ученые-физики Л.И. Мандельштам и Н.Д. Папалекси в 1913 г. В их опыте при вращении катушки на концах провода возникала разность потенциалов, и, подключенный к концам провода телефон издавал звук. Этот опыт в 1916 г. был усовершенствован американским ученым Р.Ч. Толменом. Катушка в его опыте приводилась в быстрое вращение и затем резко тормозилась. При этом с помощью баллистического гальванометра регистрировался импульс тока, связанный с инерционным движением свободных электронов (имеющих массу) в тонком медном проводе на катушке. В данных опытах также подтверждается, что ускорения оказывают влияние на электронные явления в металлах, в частности, при торможении. Однако из указанных опытов не было сделано выводов и предположений о возможности появления электронного явления на других режимах вращения и его влияния на тепловые процессы в коротких проводниках и во вращающихся деталях. В [6] приводятся результаты исследований влияния ускорений на появление разности потенциалов на участках проволоки (из-за инерционного движения электронов) при ее скоростном волочении.

В данной работе предложен метод определения теплофизических характеристик металлических материалов (теплопроводников) в радиальном и окружном направлениях в поле действия центробежных ускорений и сил. Разработано устройство для определения указанных характеристик на разгонном стенде (рис. 1) с использованием вакуумной камеры. Данный метод исследований предусматривал закрепление на полотне модельного диска двух теплоизолированных проводников из копелевого провода с диаметром 0,5 мм с электронагревателем длиной 10 мм (рис. 2). Электронагреватель размещался в месте соединения теплопроводников. Теплоизолированный объект закреплялся на полотне диска фольгой, привариваемой точечной сваркой. Первый теплопроводник был размещен в радиальном направлении, а другой вместе с нагревателем располагался в окружном направлении. Внутри вакуумной камеры стенда устанавливался модельный диск со жгутом проводов (рис. 1).

В соответствии с разработанным методом исследования проводились в вакуумной камере на разгонном стенде, оснащенного автоматической системой управления частотой вращения электропривода и циклическим нагружением. Контроль за температурным состоянием теплопроводников, размещенных на вращающемся диске с нагревателем, производился компьютерной системой, оснащенной крейтом и измерительными платами. Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник питания. Провода питания нагревателя и термопар присоединялись к ртутному токосъемнику. После вакуумирования камеры без включения привода подавалось стабилизированное питание на нагреватель и записывались базовые показания термопар в течение 300...360 секунд работы нагревателя. Далее проводилась регистрация температур t_1 , t_2 на концах теплопроводников и t_n - электронагревателя на разных частотах вращения при постоянной мощности электронагревателя.

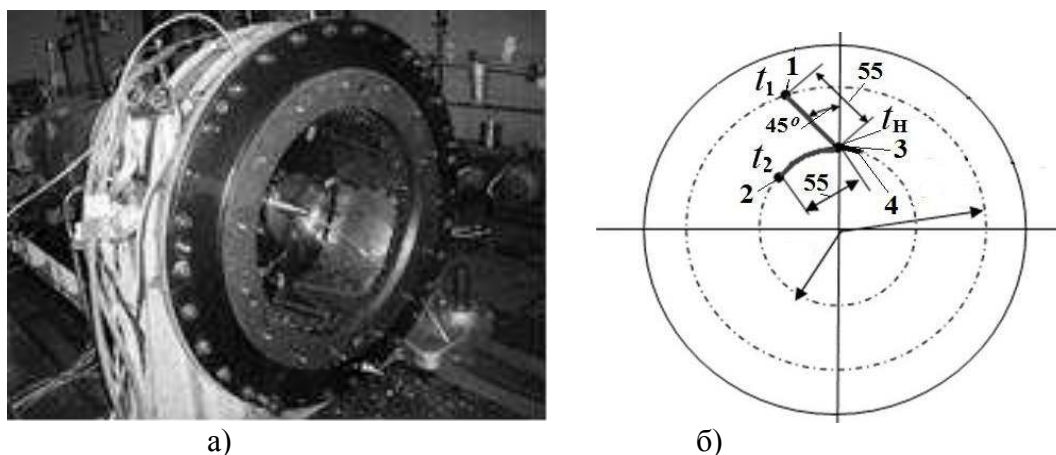


Рис.1. Разгонный стенд (а) с диском, установленным в вакуумной камере и схема установки теплопроводников и электронагревателя на диске (б) : 1, 2 – термопары на концах теплопроводников, 3 – термопара в месте соединения теплопроводников перед электронагревателем, 4 – участок расположения электронагревателя

Результаты исследований представлены на рис. 2÷3. На рис. 2 на оси абсцисс указано время нагрева τ , а на оси ординат справа нанесена температура нагревателя t_H (рис. 3). Слева на оси ординат показана температура t_1, t_2 (рис. 2) и скорость нагрева ν_1, ν_2 (рис. 3) на концах первого и второго теплопроводника.

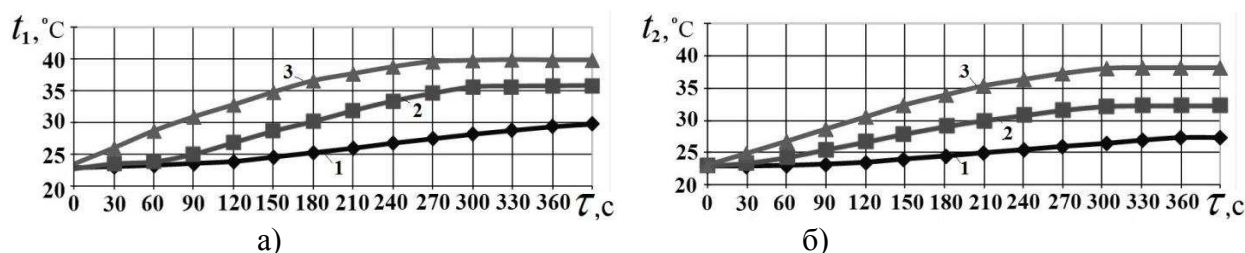


Рис. 2. Температуры t_1 (а) и t_2 (б) на концах теплопроводников в зависимости от времени τ нагрева при разных частотах вращения: 1 – 0 об/мин (0 м/с), 2 – 2500 об/мин (25 м/с), 3 – 5000 об/мин (50 м/с)

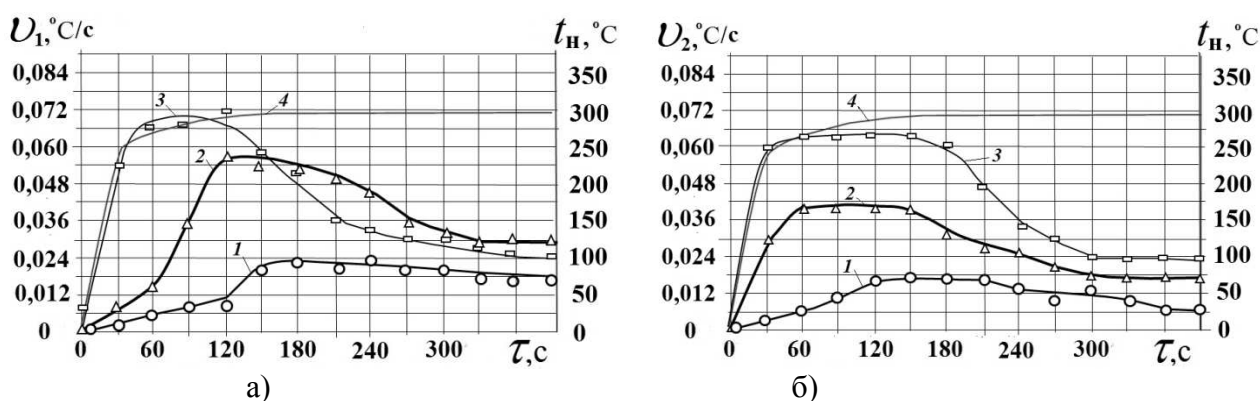


Рис.3. Скорости нагрева ν_1 (а) и ν_2 (б) на концах теплопроводников в зависимости от времени τ нагрева при разных частотах вращения: 1 – 0 об/мин (0 м/с), 2 – 2500 об/мин (25 м/с), 3 – 5000 об/мин (50 м/с), 4 – температура электронагревателя.

Разработана теория, описывающая процесс температуропроводности в поле центробежных ускорений и сил. Из анализа результатов экспериментальных исследований (рис. 3) следует, что температуропроводность проводника на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин возрастает в 2.5 и 3.0 раза соответственно. Причем, в радиальном направлении температуропроводность возрастает больше, чем в окружном, т.е. на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин соответственно на 40 и 25%. Разработана гипотеза образования электронных (спиральных) вихрей под действием инерционных сил (центробежных ускорений) и сил Кориолиса, которая позволяет объяснить повышение температуропроводности металлов не только в радиальном, но и в окружном направлении.

В наблюдаемом новом эффекте температуропроводности присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки. Указанный рост температуропроводности существенно связан с увеличением электронной проводимости в металле (за счет свободных электронов) с учетом положений закона Видемана-Франца. При перемещении свободных электронов при воздействии на них центробежных сил инерции они переносят более эффективно порции тепла в радиальном направлении. Указанный процесс температуропроводности описывается не только механикой, но и квантовой механикой.

Изменение состояния электрона массой m_0 в неподвижном или движущемся проводнике без ускорения описывается уравнением Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m_0} \Delta - U \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} \quad (1)$$

где U - потенциальная энергия кристаллической решетки. В уравнении (1) не учитывается влияние воздействия поля центробежных сил инерции.

В данной работе впервые получено модифицированное уравнение Шредингера, которое описывает состояние электрона с массой m_0 и зарядом e в теплопроводнике с учетом воздействия поля центробежных сил инерции (центробежных ускорений), которое представлено ниже

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m_0} \Delta - U(r, \tau) + m_0 \omega r \sqrt{4(v_o^2 + v_r^2) - 4r\omega v_r + r^2 \omega^2} + eE(r, \tau)r \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} \quad (2)$$

где ω - угловая частота вращения теплопроводника, r - текущий радиус (вектор), на котором находится электрон, τ - время, v_r - составляющая скорости электрона, обусловленная действием центробежной силы инерции, v_o - составляющая скорости электрона, обусловленная действием силы Кориолиса, E - напряженность электрического поля от группы электронов, перемещающихся от воздействия центробежных сил инерции.

Применение разработанного метода обеспечивает оперативное получение данных о теплофизических свойствах материалов деталей в условиях воздействия центробежных ускорений и сил, соответствующих эксплуатационным с минимальными затратами. Это позволяет также проводить исследования теплофизических характеристик материалов деталей и с использованием полученных характеристик более точно определять тепловое и термонапряженное состояние роторных деталей (дисков, лопаток, покрытий и др.), работающих в поле центробежных сил в авиадвигателестроении, энергетике и других отраслях машиностроения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Р. Лепешкин. *Экспериментальное исследование температуропроводности материалов в поле действия центробежных ускорений и сил*. Тепловые процессы в технике. **8** (2012) 376.

2. А.Р. Лепешкин. *Исследование температуропроводности металлов с учетом инерции электронов в поле центробежных ускорений*. Сборник трудов конференции “Актуальные проблемы физики”. 11-15 ноября. М.: ФИАН. (2012) 65.
3. А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков. *Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил*. Патент 2235982 РФ, опубл. 20.04.2011, Бюл. **11**.
4. В.Л. Гинзбург. *Памяти А.А. Андропова*. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
5. Н.И. Карякин, К.Н. Быстров, П.С. Киреев. *Краткий справочник по физике*. Изд. 3-е. М.: Высшая школа, 1969.
6. О.А. Троицкий, В.И. Стащенко. *Эффект Стьюарта-Толмэна при скоростном волочении проволоки и при столкновении пули с мишенью*. Известия Академии Электротехнических наук. **1** (2011) 37.

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ВИБРОУСКОРЕНИЙ

Лепешкин А.Р.

ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова”,
Россия, 111116 г. Москва, ул. Авиамоторная, 2. E-mail: lepeshkin.ar@gmail.com

Исследование теплофизических свойств материалов: температуропроводности и теплопроводности в поле действия виброускорений является новой и сложной проблемой, решение которой имеет актуальное значение для авиакосмической техники.

Лопатки турбин работают при значительных виброускорениях и изменение температуропроводности материала в этих условиях можно ожидать существенным. Вероятно, неучет этого обстоятельства приводит к дополнительному различию температурных полей лопаток турбин прогнозируемых расчетом и наблюдаемых в эксперименте. Кроме виброускорений на роторные детали действуют центробежные ускорения и растягивающая центробежная сила. Влияние центробежных ускорений и сил на температуропроводность материалов представлено в [1], но исследования температуропроводности материалов в поле действия виброускорений ранее не проводились. В [2, 3] приводятся сведения по электронному явлению в металлах, которое было установлено опытным путем. В данных опытах подтверждается, что ускорения оказывают влияние на перемещение свободных электронов в металлах, в частности, при торможении [2, 3].

В данной работе предложена методика определения теплофизических характеристик материалов в поле действия виброускорений. Разработано устройство для определения указанных характеристик на вибростенде (рис. 1). Методика исследований предусматривала закрепление на конце балки теплопроводника (рис. 2) из тонкого хромелевого провода и небольшого электронагревателя, состоящего из нескольких витков провода. На концах теплопроводника и перед электронагревателем приваривались термопары (рис. 3) с помощью которых измерялись температуры: T_1 – температура на конце теплопроводника 3, T_2 – температура в начале теплопроводника 3 (перед нагревателем 4). Теплопроводник 3 и электронагреватель 4 были теплоизолированы от балки 5, установленной на вибростенде. В соответствии с разработанной методикой исследования проводились на вибростенде, оснащенной автоматической системой управления и поддержания заданной амплитуды и частоты колебаний. Контроль за температурным состоянием теплопроводника,

размещенного на балке (рис. 2) с электронагревателем, производился компьютерной системой, оснащенной крейтом и измерительными платами. Обработка результатов осуществлялась по разработанной программе. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник питания. Перед проведением испытаний подавалось стабилизированное питание на нагреватель и записывались базовые показания термопар в течение работы нагревателя.

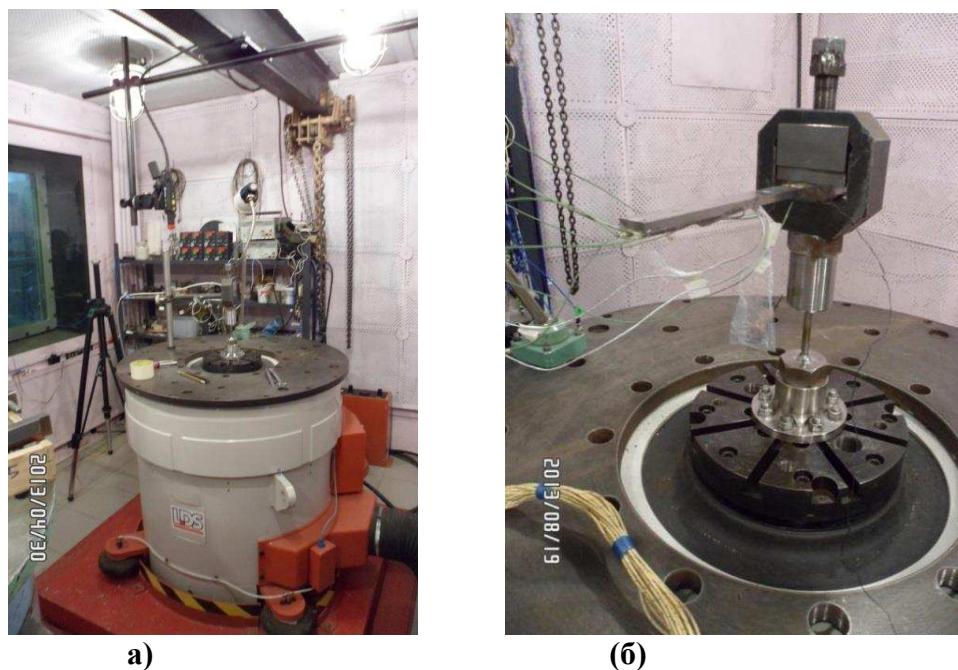


Рис. 1. Вибростенд (а) и устройство (б) для исследования температуропроводности материалов в поле действия виброускорений.

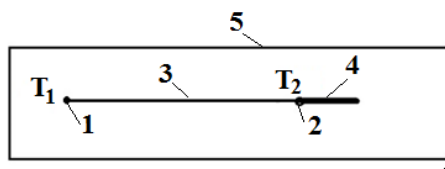


Рис. 2. Расположение теплопроводника на конце балки.

Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводника в поле действия виброускорений при разных амплитудах (размахах) колебаний на частоте 120 Гц. После обработки данных экспериментальных исследований получены кривые скоростей нагрева (рис. 3,а) в зависимости от времени нагрева (или времени передачи тепла) и кривая времени τ передачи тепла (рис. 3,б) от начала хромелевого теплопроводника к его концу при разных размахах колебаний $2A$: 0, 3.5 и 7 мм.

По полученным результатам представлены оценки температуропроводности и теплопроводности теплопроводника. Из анализа результатов экспериментальных исследований и скоростей нагрева (рис. 3,а) следует, что температуропроводность хромелевого теплопроводника при виброускорении 120 g возрастает на 50 % по сравнению со статическим состоянием. Из анализа данных рис. 3,б следует, что время передачи тепла по хромелевому теплопроводнику сокращается в 1,5 раза при 120 g по сравнению со статическим состоянием.

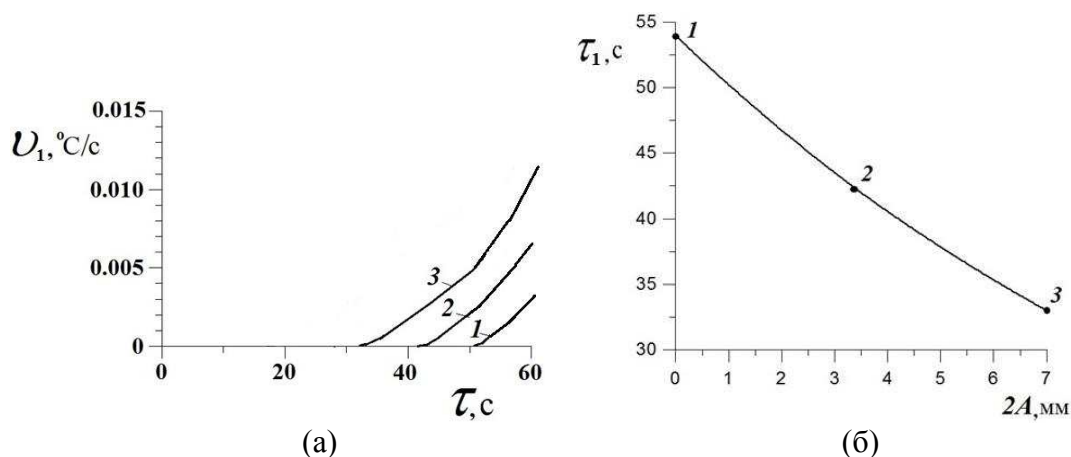


Рис. 3. Кривые скоростей нагрева (а) на конце теплопроводника в зависимости от времени нагрева при воздействии виброускорений и кривая времени передачи тепла по теплопроводнику из никелевого сплава в зависимости от размаха колебаний $2A$ при воздействии виброускорений:
1 – статическое состояние; 2 – размах колебаний $2A=3,5$ мм ($f = 120$ Гц), 60 г; 3 – размах колебаний $2A=7,0$ мм ($f = 120$ Гц), 120 г

Таким образом, указанный рост температуропроводности связан с увеличением электронной проводимости в металле за счет перемещения теплоносителей (имеющих массу) - свободных электронов при воздействии виброускорений.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для оценки теплового состояния деталей авиационных двигателей и других турбомашин, работающих при значительных виброускорениях и других эксплуатационных нагрузках.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Р. Лепешкин. *Оценка температуропроводности материалов в условиях воздействия центробежных ускорений и сил*. Прогрессивные технологии жизненного цикла авиационных двигателей и энергетических установок: Тезисы докладов IX Международной научно-технической конференции. АО «Мотор-Сич», Запорожье. (2012) 24.
2. Н.И. Карякин, К.Н. Быстров, П.С. Киреев. *Краткий справочник по физике*. - 3-е изд. М.: Высшая школа, 1969.
3. В.Л. Гинзбург. *Памяти А.А. Андропова*. М.: Изд-во АН СССР, 1955.

УСТРОЙСТВО ТЕПЛООВОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Лукьянов К.В., Котов АН.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики
Уральского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 107/а.
E-mail: r.t.f@bk.ru

Применение технологических жидкостей (масла, топлива) связано с контролем их качества, что особенно актуально для удаленных (северных) территорий. Большое

распространение получили устройства лабораторного химанализа. В гораздо меньшем объеме представлены приборы текущего контроля и мониторинга для применения на действующем оборудовании. Методы теплового неразрушающего контроля имеют преимущества для создания достаточно чувствительных и малозатратных устройств производственного назначения.

При построении устройства за основу взят теплофизический метод двухимпульсного нагрева датчика-зонда для определения летучих примесей, основанный на определении температуры потери термоустойчивости исследуемой жидкости. Выбор данного метода как основы функционирования прибора взят ввиду таких его преимуществ как: высокая скорость проведения замеров, малая проба образца, необходимая для проведения замеров, отсутствие необходимости в реактивах, большой уровень отклика системы зонд-среда на микро содержания летучих примесей.

Принцип работы устройства основан на последовательном нагреве платиновый датчика-зонда до заданной температуры в два последовательных этапа - это быстрый нагрев и удержание температуры вблизи заданной. В процессе нагрева проводится контроль температуры для определения условий терморазрушения исследуемого образца, что и является критерием оценки количественного состава летучих примесей. Измерения проходят автономно с регистрацией и сохранением показаний во внутреннюю память, основные параметры и информация о ходе проведения измерений отображается на экране устройства, данное обстоятельство не требует постоянного присутствия оператора и определяет высокий уровень автоматизации.

Испытания устройства на образцах трансформаторного и турбинного масла показали достаточную чувствительность к содержанию летучей примеси. Добавки влаги в актуальном диапазоне до 50 г/тону (ppm) формируют выходной сигнал порядка 1 град/ppm, что позволяет уверенно выявлять 10 ppm.

Устройство, основанное на методе теплового контроля, может использоваться как для построения нового класса датчиков, так и для задач быстрой оценки чистоты и идентификации диэлектрических технологических жидкостей в комплексах промышленного оборудования.

Работа проведена в рамках проекта УрО РАН № 12-2-1-011-АРКТИКА.

ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДОМ ПЕРИОДИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Любимова Д.А.

*Тамбовский государственный технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106. E-mail: divinadar@yandex.ru*

В наше время экономия энергетических ресурсов является одним из важных условий развития страны. Разрабатываются новые теплоизоляционные материалы, позволяющие исключить нерациональный расход энергетических ресурсов; новые технологии и методы строительства зданий и сооружений. Однако, чтобы добиться высокой энергоэффективности конструкционных и перерабатываемых материалов, необходимо знать и контролировать их теплофизические свойства.

Знание теплофизических характеристик материалов, а также их зависимости от температуры позволит выбрать оптимальные режимы работы оборудования для

производства теплоизоляционных материалов с необходимыми характеристиками, а разработчикам такого оборудования получать исходные данные для его проектировки. Тем не менее, широкому применению теплофизических приборов для оптимизации технологических процессов препятствует дефицит недорогих средств измерения, позволяющих определять с высокой точностью теплофизические характеристики, а так же их зависимость от температуры.

В связи с этим, актуальны следующие цели работы:

- разработка методики оптимизации теплофизических измерений, позволяющей повысить точность определения теплопроводности, теплоемкости, коэффициента температуропроводности теплоизоляционных материалов. В основе методики лежит метод регулярного режима третьего рода (метод периодического нагрева);
- разработка аппаратного, программно-алгоритмического и метрологического обеспечения автоматизированной измерительной установки, позволяющей осуществлять экспериментальное определение теплофизических характеристик теплоизоляционных материалов.

В основу данного проекта положены подходы, изложенные в публикациях [1-2].

Для реализации этой цели необходимо определение, обоснование и решение следующих научно-технических задач:

- разработка метода измерения теплофизических характеристик полимерных материалов;
- разработка измерительной установки по определению зависимости теплофизических характеристик от температуры;
- математическое моделирование и проведение необходимых расчетов;
- разработка алгоритмического и программного обеспечения автоматизированной измерительной установки;
- определение действительных метрологических характеристик измерительной установки;
- разработка методов коррекции и введения поправок на дестабилизирующие факторы процесса измерения с целью улучшения метрологических характеристик;
- получение охранных документов на результаты интеллектуальной деятельности;

В качестве примера применения метода периодического нагрева для определения теплофизических характеристик можно выделить метод температурных волн для определения коэффициента температуропроводности [3]. Принцип действия измерительного устройства, предназначенного для реализации данного метода, заключается в применении двух теплоносителей различной температуры для создания периодического температурного воздействия на исследуемый образец. Одним из достоинств данного метода является технически простая реализация периодической функции температуры на плоской поверхности образца, что, однако, отрицательно сказывается на размерах измерительной установки.

Периодический нагрев исследуемого образца может осуществляться различными методами, а именно методами электронного, радиационного, лазерного, термоэлектрического, фототермического нагрева, принципы которых описаны в публикациях [2-6].

Авторами данной работы был выбран метод термоэлектрического нагрева, так как его возможно оптимально реализовать, используя в конструкции измерительного устройства элемент Пельтье. Это позволяет отказаться от громоздких жидкостных термостатов, что обеспечивает компактность и легкость перемещений измерительного модуля. Кроме того, это надежный, недорогой и эффективный способ для создания периодического

температурного воздействия на образец, который позволяет существенно снижать погрешности измерения, что проиллюстрировано в работах [6-8].

Научная задача для разрабатываемой измерительной установки (рис. 1) заключается в повышении точности измерения теплофизических характеристик полимерных материалов за счет выбора оптимальных режимных параметров теплофизического эксперимента.

В таблице 1 приведены результаты калибровки измерительной установки (разработанной на кафедре «Управление качеством и сертификация» Тамбовского государственного технического университета), проведенной при помощи стандартных образцов полиметилметакрилата.

В качестве действительного значения коэффициента температуропроводности полиметилметакрилата использовалось значение $a=1,09 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [2].

Проведенные эксперименты показали, что погрешность измерения коэффициента температуропроводности материала уменьшается при увеличении периода колебаний температуры и при значении параметра $\psi=0,16$ (отношение времени запаздывания τ_3 гармонических колебаний в точке с координатой x к периоду τ_0 гармонических колебаний) достигает минимального значения. Дальнейшее увеличение периода колебаний температуры нежелательно, так как продолжительность эксперимента возрастает весьма значительно.

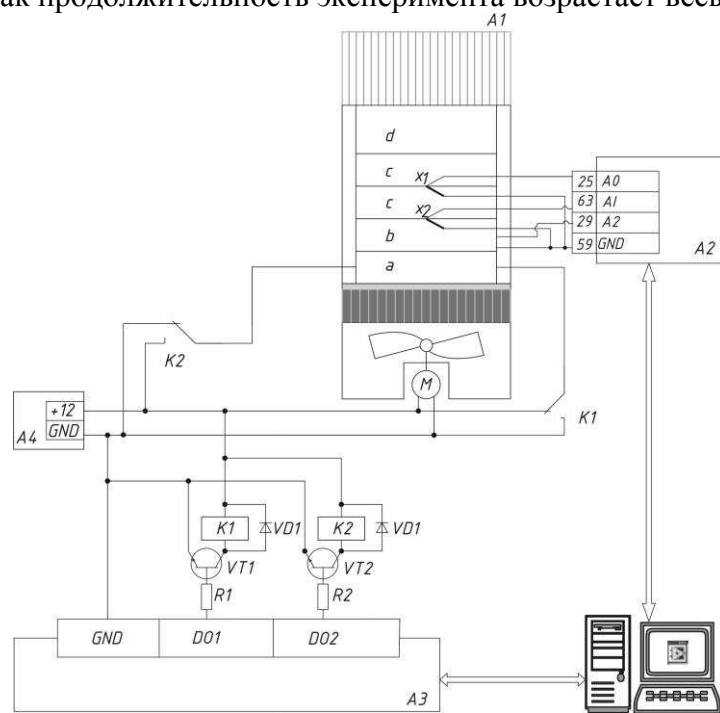


Рис.3. Схема измерительной установки, где $A1$ – измерительное устройство, $A2$ – плата сбора данных NIUSB 9111A, $A3$ - плата NIUSB 6008, $A4$ – блок питания

Таблица 1. Результаты калибровки измерительной установки

Период, с	60	80	160
Время запаздывания, с	24,6	23	25
Параметр ψ	0,41	0,28	0,16
Коэффициент температуропроводности, a , $\text{м}^2/\text{с}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$
Относительная погрешность, δa , %	25	10	2

Дальнейшая разработка устройства будет заключаться в модернизации программы для управления теплофизическим экспериментом, что позволит полностью автоматизировать

процесс измерения и выбора оптимальных режимных параметров контроля теплофизических характеристик.

Для аппаратно-программного обеспечения измерительной установки использованы технологии компании National Instruments, что позволяет успешно управлять ходом эксперимента в реальном времени и обеспечивает невысокую стоимость измерительного оборудования, а также дает возможность для проведения удаленных теплофизических измерений, что особенно актуально для сотрудничества как между российскими, так и зарубежными ВУЗами и предприятиями. Разрабатываемая автоматизированная измерительная установка может быть использована в учебном процессе техническими ВУЗами, лабораториями предприятий, производящих теплоизоляционные, конструкционные и другие материалы, для которых важен контроль теплофизических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. *Теоретические и практические основы теплофизических измерений*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
2. С.В. Пономарев, Д.А. Дивина, А.С. Щекочихин. *К вопросу о выборе оптимальных режимных параметров процесса измерения коэффициента температуропроводности теплоизоляционных материалов методом регулярного режима третьего рода*. Измерительная техника. **1** (2012) 47.
3. Е.Л. Артюхина. *Разработка полигармонического метода температурных волн и устройства для контроля температуропроводности твердых изотопных материалов*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. Тамбов, (2013) 19.
4. С.Н. Кравчун, А.А. Липаев. *Метод периодического нагрева в экспериментальной теплофизике*. Казань: «Казанский государственный университет», 2006.
5. А.Д. Ивлиев. *Теплофизика высоких температур*. 47. **5** (2009) 771.
6. D. P. Gonzalez-Mendizabal, D P. Bortot, A.L. Lopez de Ramos. *International Journal of Thermophysics*, **19**, **4** (1998) 1229.
7. Д.А. Дивина, С.В. Пономарев, А.Г. Дивин. *Повышение точности определения теплофизических характеристик методом регулярного режима третьего рода*. Сборник трудов II МНТКСПб.: 28-30 ноября СПбГУНиПТ, (2012) С. 105.
8. С.В. Пономарев, Д.А. Дивина, Г.В. Шишкина. *Способ измерения коэффициента температуропроводности теплоизоляционных материалов методом регулярного режима третьего рода*. Патент РФ №2478939 Оpubл. 10.04.2013 Бюл. **10**, заяв. № 2011141156/28, 10.10.2011.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПЕРИОДИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Любимова Д.А., Пономарев С.В., Дивин А.Г., Дерябина М.А.
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
392000 г. Тамбов, ул. Советская, 106. E-mail: divinadar@yandex.ru

Измерение теплофизических свойств (ТФС) материалов, а так же определение их зависимости от температуры являются необходимыми условиями успешного проектирования новых производственных процессов, а так же разработки и внедрения новых

материалов. Точное измерение и контроль ТФС особенно важны в сферах строительства и энергосбережения, так как теплофизические свойства – основные показатели качества теплоизоляционных материалов. Перспективным направлением в области измерения ТФС является использование методов регулярного режима третьего рода (метод периодического нагрева, метод температурных волн) [1-4].

Способы реализации методов периодического нагрева можно классифицировать по следующим признакам, обозначенным на рисунке 1.

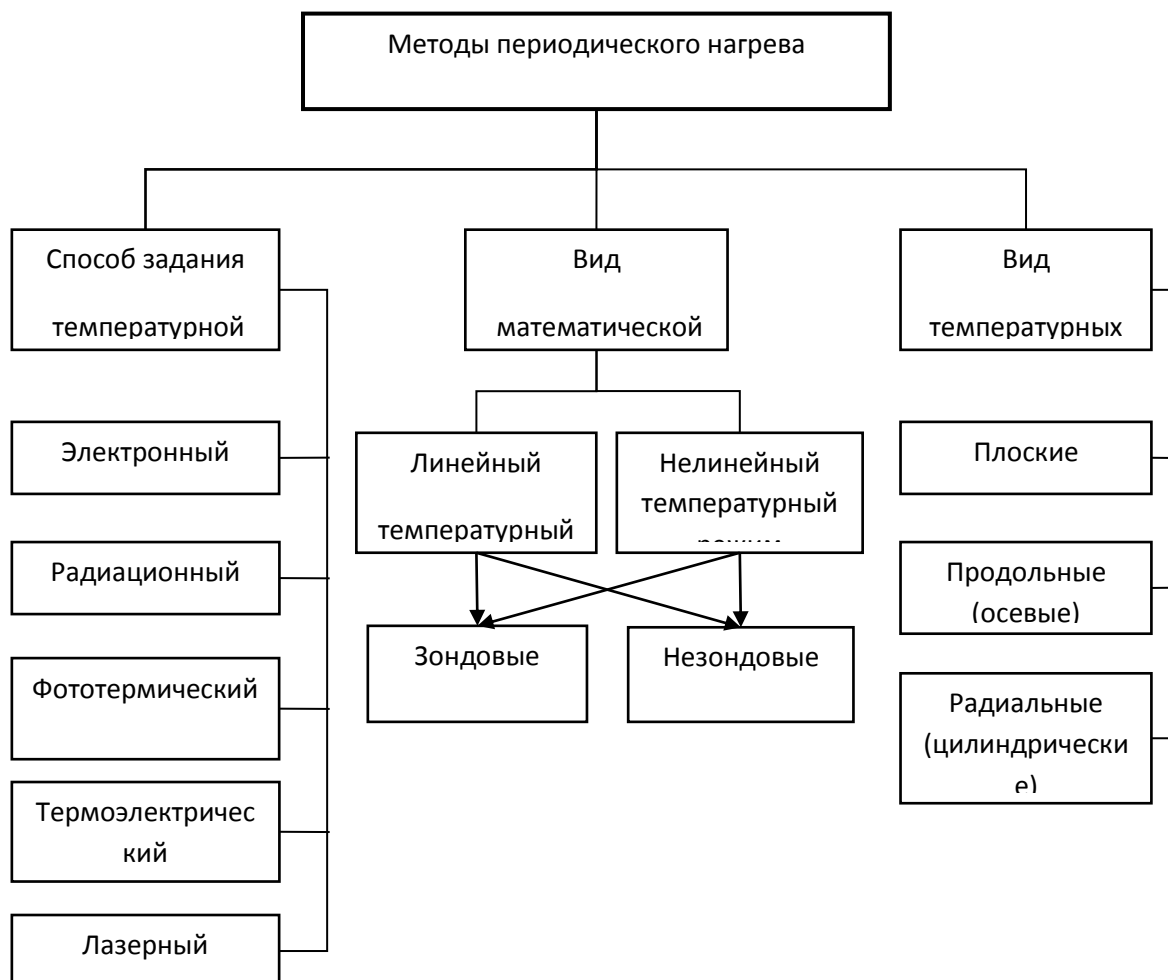


Рис.1. Классификация методов периодического нагрева [2-10]

1. Классификация по способу задания температурной волны

При использовании электронного потока для создания температурной волны источник электронов и исследуемый образец объединяют в единую систему, которая образует вакуумный диод [4]. Достоинство данного способа заключается в простоте его реализации, возможностью управления электронным потоком, а значит и средней температурой образца. Однако, у данного способа создания температурных волн есть существенный недостаток – образец должен являться электропроводящим материалом, поэтому данный подход можно использовать только для исследования свойств проводников [4]. Кроме того, при высоких температурах происходит сублимация образца из-за необходимости работы в вакууме.

В случае создания температурных волн электромагнитным излучением (радиационный нагрев) электрические свойства исследуемого материала не имеют решающего значения [4], а сублимации образца можно избежать за счет заполнения рабочей среды благородным

газом. Достоинством данного метода является возможность использования термопар для надежной регистрации температурных возмущений, что является необходимым условием при расчете ТФС.

Пример фототермического метода генерации температурной волны продемонстрирован в работе [5]. В данном случае образец периодически нагревают при помощи светового излучения с модуляцией интенсивности светового потока, причем излучение частично абсорбируется окружающей средой. Недостатком данного метода является необходимость использования нескольких фотоприемников излучения для регистрации температуры и фазы температурной волны (ввиду непостоянства их чувствительности в различных спектральных интервалах измерений) при измерениях ТФС в широком интервале температур. Это создает небольшие сложности при измерениях в диапазоне низких и средних температур, где для регистрации теплового потока, особенно при высоких частотах модуляции, могут использоваться только охлаждаемые фоторезистивные приемники.

В случае термоэлектрического метода зачастую применяют элемент Пельтье [6-8], что является эффективным способом задания периодического температурного воздействия на образец. Данный метод очень удобен для исследования ТФС образцов малого объема: твердых и сыпучих материалов, возможно так же его применение для измерения ТФС жидкостей. Достоинством элемента Пельтье являются его простота конструкции и компактность, экологичность (рабочую среду устройства не требуется заполнять жидкостью или газом), а так же его бесшумность. При изменении полярности тока, протекающего через элемент Пельтье, возможно как охлаждение, так и нагревание образца. Это дает возможность устанавливать среднюю температуру образца как выше, так и ниже температуры окружающей среды. Основным недостатком элемента Пельтье является высокая потребляемая мощность для достижения заметной разности температур. Для увеличения разницы температур рекомендуется использовать радиатор и вентилятор, отводящие тепло от греющей стороны элемента Пельтье.

Применение лазерного излучения в методе температурных волн (особенно в диапазоне низких и средних температур) для регистрации температурных колебаний в исследуемом образце так же является эффективным. При создании температурной волны с помощью лазерного излучения возможно применение как термопар, так и фотоэлектрических датчиков [4]. Один из основных недостатков применения лазера – нестабильность выходной мощности при создании излучения, мощность которого изменяется по периодическому закону. Это может отрицательно сказываться на точности измерения ТФС. Создание систем непрерывного лазерного излучения, обеспечивающих наибольшую стабильность выходной мощности, усложняет конструкцию средства измерения за счет использования механических модуляторов (прерывателей) [4]. Недостатком данного метода является так же необходимость использования дополнительного нагревателя для управления средней температурой образца [4].

2. Классификация по виду изотерм температурных колебаний

В зависимости от формы исследуемых тел и вида изотерм температурных колебаний можно выделить следующие основные разновидности методов периодического нагрева [9]:

- методы плоских температурных волн, распространяющихся в полуограниченной и неограниченной пластине при периодическом нагреве одной из ее сторон;

- методы продольных или осевых температурных волн для тонкого полуограниченного неизолированного стержня, в котором температурные волны распространяются вдоль оси. При этом, в отличие от плоских температурных волн, появляется боковой теплообмен, в чем и заключается специфика данного метода.

- методы радиальных или цилиндрических температурных волн для цилиндров, в которых температурные волны распространяются вдоль радиусов. Методы цилиндрических

температурных волн удобны для исследований при высоких давлениях и температурах [10]. Основным их достоинством является незначительность теплопотерь, что имеет решающее значение для экспериментов под давлением.

3. Классификация по виду математической модели

Методы периодического нагрева могут использоваться в линейном и нелинейном тепловом режиме. Их можно разделить на зондовые и незондовые [9].

В зондовых методах нагреватель одновременно выполняет функцию датчика температуры. К ним примыкают методы, в которых эти функции осуществляются разными устройствами, но нагрев и измерения температуры производятся на одной поверхности. В обоих случаях для определения тепловых свойств используются одни и те же формулы. В незондовых методах нагреватель и датчик температуры пространственно разделены [9].

Разнообразие методов периодического нагрева обуславливает широкий спектр из применения. Проведение исследований возможно на образцах малых размеров, в том числе для газов, жидкостей и твердых тел в широком диапазоне состояний. Преимуществом метода температурных волн является несложные конструкции измерительных установок, удовлетворительная точность (около 5%) и сравнительно небольшой продолжительностью измерений (0,5-2 часа).

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков. *Теоретические и практические основы теплофизических измерений*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
2. С.В. Пономарев, Д.А. Дивина, А.С. Щекочихин. *Измерительная техника*. **1** (2012) 47.
3. А.А. Липаев. *Применение метода периодического нагрева в экспериментальной теплофизике*. Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». 30 ноября – 2 декабря 2010г.: Сборник трудов конференции – СПб.: СПбГУНиПТ, (2010) 182.
4. А.Д. Ивлиев. *Теплофизика высоких температур*. **47, 5** (2009) 771.
5. Ka'zmierczak-Bałata, J. Bodzenta. *International Journal of Thermophysics*. **31, 1** (2010) 180.
6. D. Gonzalez-Mendizabal, D P. Bortot, A.L. Lopez de Ramos. *International Journal of Thermophysics*, **19, 4** (1998) 1229.
7. Д.А. Дивина, С.В. Пономарев, А.Г. Дивин. *Повышение точности определения теплофизических характеристик методом регулярного режима третьего рода*. Сборник трудов II МНТК СПб.:28-30 ноября СПбГУНиПТ, (2012) 105.
8. С.В. Пономарев, Д.А. Дивина, Г.В. Шишкина. *Способ измерения коэффициента температуропроводности теплоизоляционных материалов методом регулярного режима третьего рода*. Патент РФ №2478939 Оpubл. 10.04.2013 Бюл. **10**, заяв. № 2011141156/28, 10.10.2011
9. С.Н. Кравчун, А.А. Липаев. *Метод периодического нагрева в экспериментальной теплофизике*. Казань: «Казанский государственный университет», (2006) 208.
10. Е.Л. Артюхина. *Разработка полигармонического метода температурных волн и устройства для контроля температуропроводности твердых изотопных материалов*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. Тамбов, (2013) 19.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ.

Мирская В.А., Назаревич Д.А., Ибатов Н.В.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН

Оценка достоверности данных о теплофизических свойствах веществ определяется проверкой их взаимосогласованности как правило с помощью уравнений состояния на основе имеющихся экспериментальных значений.

Калорические (теплоемкость) и термические (PVT) свойства обычно исследуются разными экспериментаторами и методиками: калориметрами и пьезометрами различных конструкций. Диапазоны параметров исследований свойств того или иного вещества часто не совпадают, особенно это касается малоизученных объектов. В связи с этими обстоятельствами вызывают интерес экспериментальные методы, позволяющие получать информацию о комплексе термодинамических свойств, согласованных уже условиями одного эксперимента.

Оригинальная конструкция калориметра Х.И. Амирханова [1,2] решила основные проблемы калориметрического эксперимента: обеспечение адиабатичности и изотермичности процесса, возможность проводить исследования в широком диапазоне температур и давлений с помощью применения полупроводникового слоя между калориметрическим сосудом и его внешней оболочкой.

Метод калориметра-пьезометра постоянного объема с учетом его термической ΔV_T и барической ΔV_P деформаций измерительной ячейки при работе в интервале температур $T_0 \rightarrow T$ и давлений $P_0 \rightarrow P$ позволяет определять помимо значений изохорной теплоемкости C_V и температурную зависимость давления по изохорам с погрешностью, не превышающей погрешности, присущей методам пьезометра постоянного объема: $\Delta T - 0.01^\circ$; $\Delta P - 0.05\%$; $\Delta p - 0.06\%$. Таким образом, метод калориметра-пьезометра постоянного объема дает возможность получить информацию о изохорной теплоемкости и PVT свойствах исследуемого образца в условиях одного и того же эксперимента и одной и той же измерительной ячейки.

Автоматизация экспериментальной установки для определения комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов выполнена на базе цифровых мультиметров Keithley (производитель Keithley Instruments, Inc., США), температурных контроллеров LakeShore (производитель Lake Shore Cryotronics, Inc., США) и персонального компьютера. Для автоматизации процесса измерения давления был использован цифровой высокотемпературный датчик давления Курант ДИ-В (производитель ООО «МЕТРОНИК», Россия).

Данные необходимые для вычисления изохорной теплоемкости, контроля адиабатичности и определения давления в измерительной ячейке поступают в компьютер от мультиметра Keithley и контроллеров LakeShore. Разработанная авторами программа [3] для ПК получает эти входные данные, преобразует их в удобный для экспериментатора вид и производит цифровую и графическую индикацию на мониторе компьютера. Программа, разработанная нами ранее, была усовершенствована, таким образом, что позволяет контролировать адиабатичность процесса, и фиксировать давление внутри калориметра. Строит в режиме on-line барограмму, адиабатограмму и термограмму процесса эксперимента, которые несут информацию для определении параметров фазовых переходов. Весь полученный в эксперименте и вычисленный массив данных, программа позволяет сохранять в виде файла на ПК, в удобном для экспериментатора виде, с последующим формированием индивидуальной базы данных.

Экспериментальная установка позволяет проводить исследования изохорной теплоемкости и PVT свойств в широком диапазоне параметров: в жидкой, паровой фазе, парожидкостном равновесии, в области фазовых переходов и в критическом состоянии. Автоматизация измерений позволила значительно облегчить проведение измерительного процесса, повысить точность, качество измерений и значительно сократить время экспериментатора.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-00230).

ЛИТЕРАТУРА

1. Х.И. Амирханов, Б.Г. Алибеков, Д.И. Вихров. *Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда.* АН СССР. Дагестанский филиал. Даг. книжное из-во, Махачкала, 1981.
2. Г.В. Степанов, Н.Г. Полихрониди, В.А. Мирская. *Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов.* Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 2003.87
3. В.А. Мирская, Д.И. Назаревич, Н.В. Ибавов. *Программа для контроля адиабатичности и термостатирования в процессе измерения изохорной теплоемкости.* Программы для ЭВМ № 2010617623. Свидетельство выдано Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам 17.11.2010

СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Мешков В.В., Ивлиев А.Д., Черноскутов М.Ю., Суслов А.А.

ФГАОУ ВПО «Российский государственный профессионально-педагогический университет»
(РГППУ), Россия, 620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11.

E-mail: vladislav.meshkov@rsyvu.ru

Одна из важнейших задач современной высокотемпературной теплофизики - улучшение качества теплофизических измерений.

В «Межотраслевом центре высокотемпературных теплофизических исследований конденсированных материалов» РГППУ выполняются разработки измерительных комплексов теплофизических величин. Одна из таких установок – измерительный комплекс по исследованию теплопроводности конденсированных веществ. (В дальнейшем – измерительный комплекс).

Принцип работы измерительного комплекса основан на методе температурных волн [1 – 3], который является одним из наиболее перспективных методов экспериментального определения теплопроводности конденсированных веществ при высоких температурах.

Измерительный комплекс работает следующим образом [3]. Исследуемый образец помещен в камеру с вакуумом или инертной средой. Образец имеет цилиндрическую форму (в нашем случае – диаметр 10 мм и толщина 0,8 – 2,0 мм). Вдоль оси цилиндра распространяется температурная волна, параметры которой контролируется с помощью термопары и (или) фотодатчика. Температурная волна возбуждается модулированным по

амплитуде излучением лазера, воздействующим на первую плоскую поверхность образца-цилиндра. В нашей установке используется лазер ЛГН-701 (длина волны 10,6 мкм, мощность до 60 Вт). Температуропроводность исследуемого вещества оценивается по времени запаздывания температурной волны в образце. Параметром, характеризующим запаздывание, является сдвиг фазы колебаний температуры второй плоской поверхности образца по отношению к фазе воздействующего теплового потока. Для повышения метрологических и потребительских свойств имеющегося измерительного комплекса, нами была разработана распределенная система управления (в дальнейшем – РСУ).

Каждый блок РСУ является программно-аппаратным модулем ввода-вывода, выполняющим децентрализованную обработку данных. РСУ разработана с учетом рекомендаций построения компьютерных систем управления, что дало возможность согласовать ее с множеством как российских так и зарубежных стандартов [4].

Система включает в себя следующие элементы (см. рис. 1):

- тракт обработки сигнала с термопары (ТОСТ);
- тракт обработки сигнала с фотодатчика (ТОСФ);
- контроллер обтюлятора (КО);
- блок управления температурой образца (БУТ);
- модуль связи с персональным компьютером и управления (МСИУ);
- персональный компьютер (ПК) с аналого-цифровым преобразователем (АЦП).

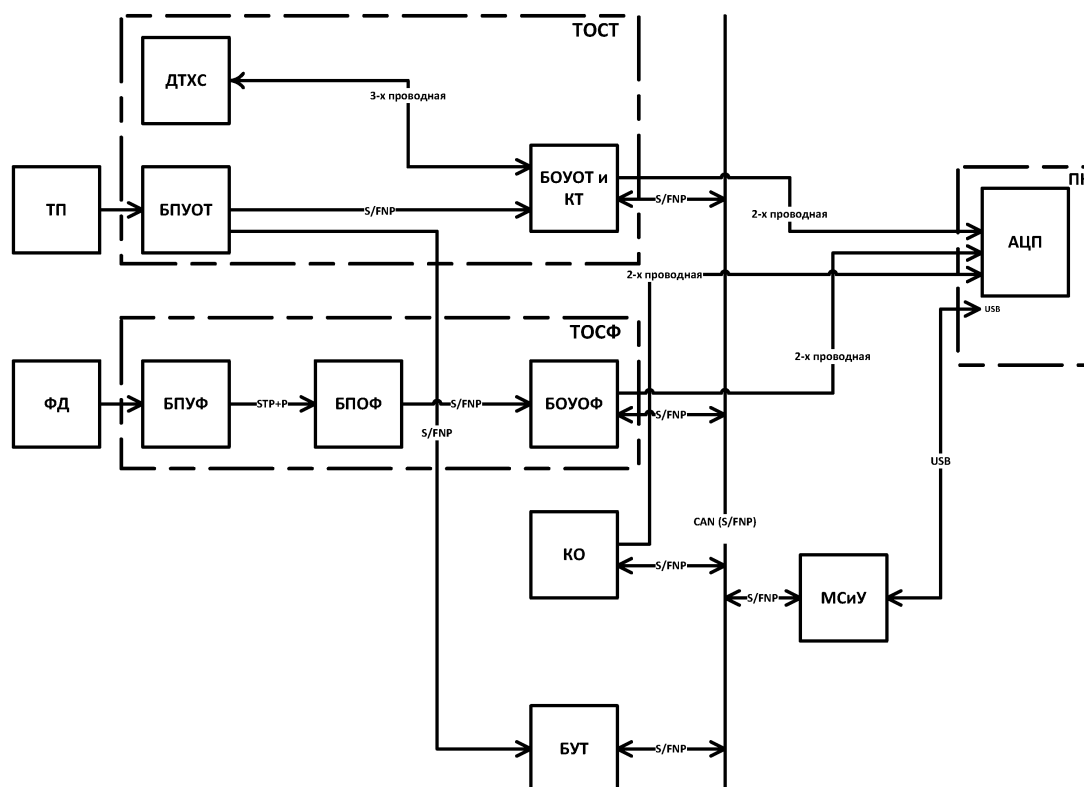


Рис. 1. Структурная схема РСУ

Рассмотрим элементы системы.

1. Тракта обработки сигнала термопары:

- термопара (ТП);

- датчик температуры холодных спаев термопары (ДТХС);
- блок предварительного усиления и предварительной обработки сигнала (БПУОТ), находится в непосредственной близости от термопары.

БПУОТ, усиливает сигнал и осуществляет режекцию сетевой помехи на частоте 50 Гц, а также формирует сигнал для последующей передачи по дифференциальной линии блоку оконечного усиления и обработки сигнала с термопары и контроля температуры образца (БОУОТ и КТ).

БОУОТ и КТ, выделяет переменную составляющую из сигнала термопары с последующим усилением ее до величины, позволяющей максимально использовать апертуру АЦП персонального компьютера (ПК); по постоянной составляющей сигнала термопары ПК в дальнейшем определяет среднюю температуру образца.

2. Тракта обработки сигнала с фотодатчика:

- фотодатчик (ФД);
- блок предварительного усиления сигнала фотодатчика (ФПУФ) находится в непосредственной близости от фотодатчика.

ФПУФ, усиливает сигнал, формирует сигнал для последующей передачи по дифференциальной линии блоку оконечного усиления и обработки сигнала с фотодатчика (БПОФ).

БПОФ, осуществляет режекцию сетевой помехи на частоте 50 Гц, выделяет переменную составляющую из сигнала с фотодатчика с последующим усилением до величины, позволяющей максимально использовать апертуру АЦП персонального компьютера (ПК).

3. Контроллер обтюлятора (КО) – осуществляет контроль и регулировку характеристик модулятора [5].

4. Блок управления температурой образца (БУТ) – осуществляет контроль и регулировку температуры образца.

5. Модуль связи с персональным компьютером и управления (МСиУ) – осуществляет связь локальных модулей системы с персональным компьютером через стандартный интерфейс (USB), а также может автономно управлять системой. Кроме того, модуль имеет органы управления и дисплей позволяющих оператору контролировать работу системы и по мере необходимости производить ввод данных.

6. Персональный компьютер выполняет сбор данных и их обработку. С него также осуществляется управление системой и контроль работы оператором.

Для обмена информацией и синхронизации работы модулей в системе использована одна из передовых промышленных сетей – CAN (controller area network). Данная сеть обладает высокой степенью надежности и защищенности [4].

Элементарная база, примененная в модулях от мировых производителей, таких как: «Analog Devise», «Atmel», «Xilinx», «Texas Instruments».

Эксперименты, проведенные с помощью измерительного комплекса с РСУ на базе эталонных образцов (нержавеющая сталь марки 12X18Н10Т), имели среднеквадратичную погрешность измерения температуропроводности не более 2% и хорошо согласовывались с имеющимися данными.

ВЫВОДЫ

Разработанная РСУ измерительным комплексом позволила:

- интенсифицировать процесс измерения в несколько раз;
- реализовывать любые алгоритмы измерений как на программном, так и (или) на аппаратном уровне;
- автоматизировать процесс измерений;
- реализовывать адаптивные методы измерения [6];

– снизить стоимость измерений.

При этом среднеквадратичная погрешность измерений не превысила 2 % [7].

Следует также отметить, что система является открытой. Она позволяет подключать вновь разрабатываемые или имеющиеся (у сторонних организаций) модули без внесения изменений в имеющуюся аппаратуру, т.е. допускает дальнейшее развитие измерительного комплекса.

Все перечисленное выше говорит о том, что разработанная нами измерительная система отвечает современным требованиям к метрологическим системам.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Походун, А.В. Шарков. *Экспериментальные методы исследований. Измерения теплофизических величин*, учеб. пособие для вузов, СПб ГУ ИТМО, СПб., 2006.
2. С.В. Понаморев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин. *Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений*, монография : в 2 кн. кн. 2 Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов, 2006.
3. А.Д. Ивлиев. *Метод температурных волн в теплофизических исследованиях*. Теплофизика высоких температур. Т. 47. 5 (2009) 771.
4. В.В. Денисенко. *Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием*. М. : Горячая линия–Телеком, 2009.
5. В.В. Мешков, А.Д. Ивлиев. *Применение вентильного двигателя в конструкции модулятора для создания температурной волны в теплофизической установке* Теплофизические исследования и измерения в энергоснабжении, при контроле, управлении и улучшении качества продукции, процессов и услуг. Седьмая международная теплофизическая школа». Тамбов. 20 – 25 сентября 2010 г. ГОУ ВПО ТГТУ, Тамбов, 2010.
6. А.Д. Ивлиев, А.А. Куриченко, В.В. Мешков, С.А. Гой. *Методика измерения температуропроводности конденсированных материалов с использованием температурных волн; Росс. научно-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия*. Методика ГСССД МЭ 166-2013.М., 2013. – 29 с.: Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 18.08.2013 г., **872а** 2013.
7. В. В. Мешков, А. Д. Ивлиев. *Модулятор теплового излучения*. II Международная научно-практическая конференция «Современные методы и средства исследования теплофизических свойств веществ». 28 – 30 ноября 2012 г.: материалы конференции. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, (2012)212.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ МИШЕНИ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Новиков И.И.¹, Ермишкин В.А.¹, Кудрявцев Е.М.², Мина Н.А.¹

¹ИМЕТ РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, дом 49, minina@imet.ac.ru

²ФИАН РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, дом 53, kudriavt@sci.lebedev.ru

В настоящей работе предпринята попытка получить оценки температуропроводности исследуемых материалов с помощью фотометрического анализатора структурных изображений (ФАСИ), непосредственно из измерений распространения температурного поля по данным фотометрического анализа измерений распределения спектральной плотности

излучения видимого света по поверхности мишени, подвергнутой воздействию одиночного лазерного импульса с известной энергии. Мишень была изготовлена из медной фольги толщиной 50 мкм и имела форму эллипса, в один из фокусов которого был направлен лазерный импульс. Мишень крепилась к металлической рамке, которая монтировалась в специальной установке, позволяющей прицельно направлять лазерный луч на поверхность мишени. Исследуемая поверхность мишени до и после воздействия лазерного импульса непрерывно снималась видеокамерой. Для анализа отснятого материала отбирались через фиксированные промежутки времени кадры и анализировались с помощью (ФАСИ), представление о нем можно получить из работ [1, 2]. На рис.1 показана временная зависимость энергии излучения в геометрическом центре мишени после ее облучения лазером, которая измерялась в условных единицах шкалы, за ноль которой был принят эталон, имитирующий абсолютное поглощения падающего света в его видимом диапазоне, а единица соответствовала полному отражению падающего света.

Из рис.1 видно, что, облучение мишени одиночным лазерным импульсом мощностью 10 Вт и длительностью 0,3 с возбуждает апериодический колебательный процесс с переменной амплитудой энергии излучения. Фотометрический анализ всей поверхности мишени дает наглядную картину распределения теплового поля (рис 2.). По данным ФАСИ построили кривые

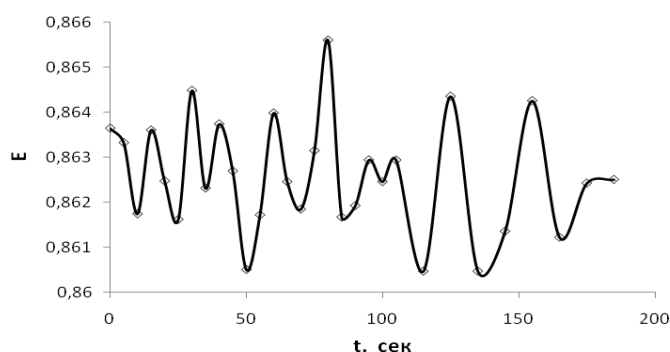


Рис.1 Энергия излучения мишени после облучения лазером

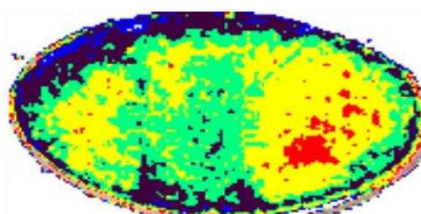


Рис.2. Распределение теплового поля по поверхности мишени через 5 с после воздействия лазера ■ - 297К, ■ - 295К, ■ - 294К, ■ - 293К)

распределения спектральных плотностей во всех интервалах спектра вдоль оси симметрии эллипса для разных моментов времени (рис.3 а, б).

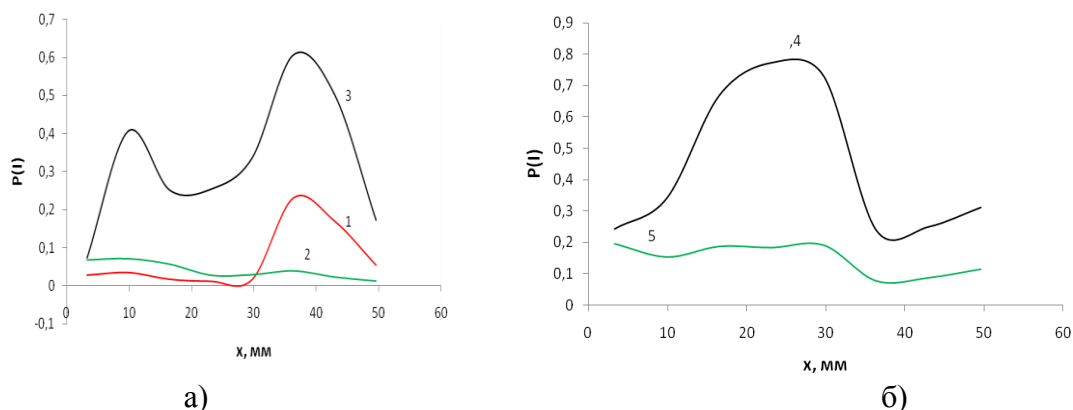


Рис.3. Распределения спектральных плотностей по большей оси эллипса
 (а - интервалы 1, 2, 3, б - интервалы 4, 5 для $t = 25$ с)

Анализ рис. 3 показал, что фокусы эллипса совпадают с положениями максимумов на кривых (17,49 мм по обе стороны от центра эллипса). Известно, что распределение излучения характеризует распределение энергии по поверхности мишени [4]. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что попадание лазерного импульса в один из фокусов мишени возбуждает в нем волну в форме окружности, которая распространяется до границы эллипса и по свойству эллипса фронт волны после своего отражения от его границы сфокусируется во втором фокусе, после чего процесс повторяется, но уже волна распространяется от второго фокуса. Учитывая геометрию эллипса и зная средний период колебаний, можно получить оценку скорости - она оказалась равной 0,193 см/с, что на три порядка ниже скорости распространения сдвиговой волны в меди (226,105 см/с). Для перехода к оценке теплопроводности, нужно градуировать фотометрические измерения энергии излучения в физических единицах. Рассматривая материал мишени как совокупность гармонических осцилляторов энергию его равновесного излучения $\langle Q \rangle$ можно выразить через энергию материала мишени формулой [4]:

$$\langle Q \rangle = A \cdot \langle E \rangle \quad (1)$$

где: A - коэффициент, который характеризует вероятность спонтанного излучения при колебаниях заряженных частиц. С другой стороны связь энергии излучения в физических единицах с результатами их измерения в условных единицах выражается формулой:

$$\langle Q \rangle = C \cdot E_s \quad (2)$$

где: C - размерная константа, E_s - энергия излучения в условных единицах, численно равная площади под спектральной кривой излучения. Объединяя формулы (1) и (2) получаем:

$$E_s = (A/C) \cdot \langle E \rangle \quad (3)$$

Энергия фрагмента материала мишени при комнатной температуре равна его тепловой энергии, т. е. $Q = cm T_k$ и из формулы (3) можно получить значение новой размерной константы (A/C) , воспользовавшись измерениями E_s при комнатной температуре для достаточного числа фрагментов поверхности мишени и усреднив ее значение. Значения локальной температуры для конфигурации из микро фрагментов с размерами $0,254 \times 0,254$ см² были вычислены по формуле (4) и полученным значениям E_s для последовательности моментов времени, отсчитанных от момента выключения лазера в формулу:

$$T(x, y) = \frac{(A/C) \cdot E_s}{c_p \rho \delta l^2} \quad (4)$$

Получив распределение температурного поля в пределах выделенной конфигурации микро фрагментов для нескольких последовательных моментов времени, не составляет труда вычислить значения производных, входящих в уравнение теплопроводности (5), из которого определяется коэффициент температуропроводности «а»:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (5)$$

На рис.4 показано распределение температурного поля по осям 0X и 0Y в геометрическом центре мишени через 10 с (первый минимум на рис.1) после лазерного импульса. Так же было оценено значение коэффициента температуропроводности в этой же точке в момент, который отвечал первому максимуму на рис.1 (15 с). В минимуме поверхность мишени находится под действием напряжений сжатия, а в максимуме на ней действуют напряжения растяжения, что приводит к повышению уровня энергии материала мишени по сравнению с исходным состоянием.

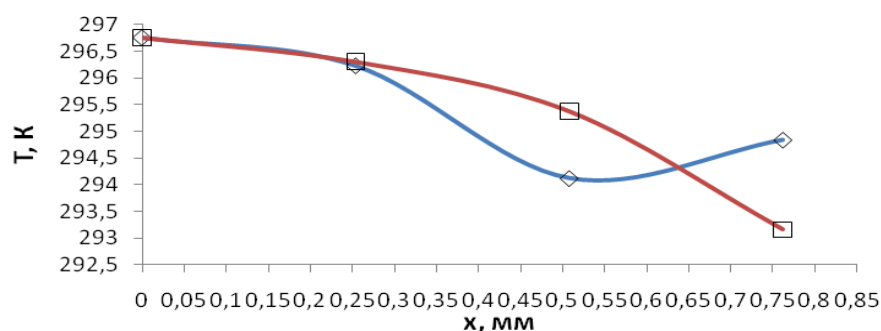


Рис.4. Распределение температур в центре эллипса через 10 с после лазерного импульса (□ - по оси 0X, ◇ - по оси 0Y)

Из таблицы №1 видно как это сказывается на значениях коэффициентов температуропроводности.

Таблица №1. Результаты оценки теплофизических характеристик.

№	Характеристики, определенные по данным ФАСИ	a [м ² ·с ⁻¹]	Λ [Вт·(м·К) ⁻¹]
1	на сжатой поверхности	6,56·10 ⁻⁵	212,91
2	на растянутой поверхности	2,243·10 ⁻⁴	775,76
3	среднее значение	1,44·10 ⁻⁴	498,03
4	вычисленные по справочным данным	1,15·10 ⁻⁴	397,73

Средние значения достаточно близки к табличным значениям характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 14-08-00417а, 14-08-00981а).

ВЫВОДЫ:

1. Установлено, что попадание одиночного лазерного импульса в фокус эллипсовидной мишени из медной фольги вызывает ее поперечные колебания и апериодический процесс переноса энергии от фокуса к фокусу мишени.
2. Скорость поперечных волн, переносящих энергию из фокуса в фокус эллиптической мишени на три порядка ниже скорости сдвиговых волн в меди.

3. Измерения коэффициента температуропроводности на поверхности фольги показали зависимость значений от характера напряжений действующих на поверхности фольги. На растянутой стороне они втрое выше, чем на сжатой. Полу сумма их значений достаточно близка к табличному значению коэффициента температуропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.С. Платунов, И.В. Баранов и др. *Теплофизические измерения*. Санкт-Петербург, 2010.
2. В.А. Ермишкин, Ю.Д. Лепешкин, Д.П. Мурат, И.Н. Овчинников. *Способ фотометрической диагностики структурного состояния материалов по данным анализа цифрового кодированного изображения их поверхности*. Патент №2387974, 2010. Бюл. 12.
3. И.И. Новиков, В.А. Ермишкин, Е.М. Кудрявцев, Минина Н.А.. *Колебания теплового поля в эллиптической мишени, возбуждаемые лазерным импульсом*. Труды настоящей конференции. Казань. 2014.
4. В.А. Астапенко *Взаимодействие излучения с атомами и нано частицами*. Интеллект. Долгопрудный. (2010) 492.
5. К.Д. Смитлз. *Металлы*. М.: Металлургия. (1980) 446.

ТЕПЛО-ПНЕВМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЫПУЧИХ И ТВЕРДЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Балабанов П.В., Мищенко С.В.

*ФГБОУ ВПО “Тамбовский государственный технический университет”, Россия, Тамбов,
Советская, 106, e-mail: pav-balabanov@yandex.ru*

Дисперсные системы, в которых дисперсионная среда является твердой, а дисперсная фаза – газообразной, представлены большим разнообразием материалов. В качестве примера можно привести теплоизоляционные материалы, применяемые при строительстве (пенопласты, поролон, минеральные ваты), насыпные слои зерновых и бобовых, пористую керамику, слои адсорбентов в технологических аппаратах, насыпные слои полимерных материалов в твердофазных процессах и т.д. Важными характеристиками таких материалов, используемыми в решении различного рода задач, являются теплопроводность и теплоемкость. Причем первая – существенно зависит от плотности, пористости и порозности исследуемого материала.

Применение известных методов теплофизического эксперимента, например, методов стационарного теплового потока, рекомендованных ГОСТом для измерения теплопроводности строительных материалов, к сыпучим, волокнистым и твердым пористым материалам позволяет получить информацию о так называемых эффективных значениях теплопроводности при некотором нормированном усилии поджатия материала. Однако при расчете ограждающих конструкций зданий и сооружений, при моделировании теплопереноса при сушке зерна, а также при решении большого количества других задач, такой информации оказывается недостаточно. Это подтверждается, например работами Киселева И.Я. [1], Дворецкого С.И. [2], анализ которых позволяет сделать вывод о необходимости учета структуры материала, которая влияет на теплопроводность дисперсионной среды и газовой фазы, и особенностей эксплуатационных воздействий, например усилий поджатия, влияющих на структуру. При относительно невысоких температурах перенос теплоты в насыпных слоях или пористых материалах осуществляется теплопроводностью через

материал дисперсионной среды (в сыпучих материалах через частицы и “поверхности их контакта”), а также конвекцией в порах и пространстве между частицами. Изменение структуры материала, например, вследствие сжатия или нагрева, приводит к изменению площади контакта зерен, объема твердой и газовой фазы, заполняющей пространство между частицами. Поэтому, на наш взгляд, актуальной задачей является комплексное экспериментальное исследование как эффективных теплофизических свойств (эффективной теплопроводности, объемной теплоемкости) дисперсных сред, так и теплопроводности дисперсионной среды, порозности и кажущейся плотности. Разработка метода, предназначенного для решения этой задачи, являлась целью этой работы.

Рассмотрим исследуемый зернистый или пористый материал 1, помещенный в герметичную измерительную ячейку, образованную тонкими медными пластинами 2, приведенными в тепловой контакт с плоскими нагревателями 5, к каждому из которых непрерывно подводят постоянное напряжение, причем значения этих напряжений не равны, то есть $U_1 \neq U_2$. Потери теплоты с противоположных исследуемому материалу поверхностей нагревателей уменьшаются за счет использования теплоизоляции и охранных нагревателей, которые на рисунке не показаны. В некоторый момент времени τ^* от начала эксперимента в образце достигается квазистационарный тепловой режим, при котором поле температур остается подобным само себе, а скорость изменения температуры (при отсутствии фазовых превращений в образце) будет примерно постоянным (рис. 1). В этот момент времени уменьшают на заданную величину ΔV объем газовой фазы материала, перемещая поршень 4 камеры 3, соединенной с измерительной ячейкой. В результате чего возрастает давление в камере 3 на величину Δp . Продолжая нагрев образца до заданных температур, регистрируя

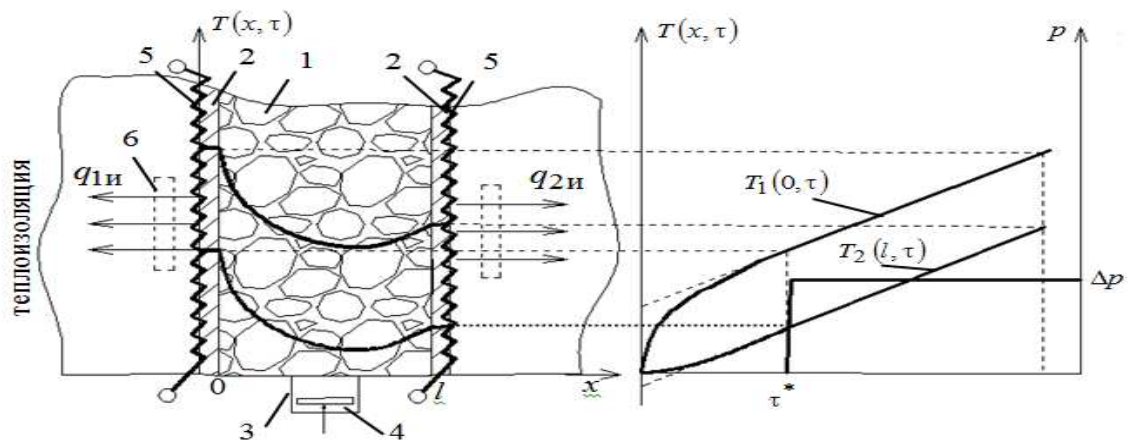


Рис.1 Пояснение к методу определения теплофизических свойств

тепловые потоки $q_{1н}$, $q_{2н}$ от нагревателей в слой теплоизоляции, измеряемые датчиками 6, а также температуры $T_1(0, \tau)$ и $T_2(l, \tau)$ медных пластин, специальной обработкой измерительной информации получают температурные зависимости эффективной теплопроводности, теплопроводности твердой фазы, объемной и удельной теплоемкости, кажущейся плотности.

Рассмотрим краевую задачу теплопроводности в плоском слое исследуемого материала, толщина которого много меньше других линейных размеров, положив начало координат на его крайней левой поверхности, а конец – на крайней правой. Допустим, что перенос теплоты осуществляется теплопроводностью через материал дисперсионной среды и дисперсную газовую фазу. Если обозначить f^T - долю площади, занимаемой твердой фазой,

через которую проходит тепловой поток от нагревателя, то соответствующая доля площади газовой фазы $f^\Gamma = 1 - f^T$, а следовательно при отсутствии внутренних источников теплоты в исследуемом материале и постоянстве теплофизических свойств в некотором интервале температур опыта, можно записать задачу теплопроводности в виде

$$\left(\lambda^T f^T + \lambda^\Gamma f^\Gamma\right) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \left(c^T \rho^T (1 - \varepsilon) + c^\Gamma \rho^\Gamma \varepsilon\right) \frac{\partial T}{\partial \tau}, \quad \tau > 0, \quad 0 < x < l \quad (1)$$

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

$$-\lambda_{\text{эф}} \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = q_1, \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{эф}} \frac{\partial T(l, \tau)}{\partial x} = q_2, \quad (4)$$

где $\lambda_{\text{эф}} = \lambda^T f^T + \lambda^\Gamma f^\Gamma$ - эффективная теплопроводность слоя исследуемого материала, ε - порозность, c - удельная теплоемкость, ρ - плотность, T, Γ - индексы, относящиеся к твердой и газовой фазам, q_i - удельный тепловой поток, проходящий через противоположные поверхности образца и определяемый по выражению $q_i = U_i^2 / (R_n S_n) - q_{in} - c_n \rho_n h_n \frac{\Delta T}{\Delta \tau} - c_m \rho_m h_m \frac{\Delta T}{\Delta \tau} \frac{S_m}{S_n}$, R, S, h - сопротивление, площадь и толщина, c_p - объемная теплоемкость, ΔT - изменение температуры за время $\Delta \tau$, индексы м и н относятся к медной пластине и нагревателю соответственно.

Запишем задачу (1)-(4) в безразмерном виде

$$\frac{\partial \Theta(\bar{x}, Fo)}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 \Theta(\bar{x}, Fo)}{\partial \bar{x}^2}, \quad 0 < \bar{x} < 1, \quad Fo > 0,$$

$$\Theta(\bar{x}, 0) = 0, \quad \frac{\partial \Theta(0, Fo)}{\partial \bar{x}} = -1, \quad \frac{\partial \Theta(1, Fo)}{\partial \bar{x}} = \frac{q_2}{q_1},$$

где $\Theta(\bar{x}, Fo) = \frac{T(x, \tau) - T_0}{q_1 l / \lambda}$, $\bar{x} = x / l$, $Fo = a \tau / l^2$, $a = \lambda_{\text{эф}} / (c \rho)_{\text{эф}}$, $(c \rho)_{\text{эф}} = (c^T \rho^T (1 - \varepsilon) + c^\Gamma \rho^\Gamma \varepsilon)$.

Из решения этой задачи для стадии регулярного режима второго рода, получены выражения для определения искомых эффективных теплофизических характеристик

$$\lambda_{\text{эф}}(\bar{T}) = 0,5l \frac{q_1 - q_2}{T_1 - T_2}, \quad (5)$$

$$c \rho_{\text{эф}}(\bar{T}) = (q_1 - q_2) \tau / \left(2l \left[\frac{q_1 - q_2}{2(q_1 + q_2)} (T_1 - T_0) - \frac{2q_1 - q_2}{6(q_1 + q_2)} (T_1 - T_2) \right] \right). \quad (6)$$

По измеренному перепаду давлений Δp определяют объем твердой фазы исследуемого материала

$$V_T = V - \Delta V - \Delta V \frac{p_{\text{атм}}}{\Delta p} \quad (7)$$

и кажущуюся плотность

$$\rho = m / V_T, \quad (8)$$

где $p_{ат.м}$ - атмосферное давление, V - объем, занимаемый исследуемым материалом и камеры 3, m - масса образца.

Теплопроводность дисперсионной среды вычисляются из выражения

$$\lambda^T = (\lambda_{эф} - \lambda^T f^T) / f^T, \quad (9)$$

где f^T - для волокнистых материалов определяется расчетом согласно [1], а для сыпучих материалов может быть измерена с использованием лазерного 3D сканера.

Разработанный метод применялся для исследования теплофизических свойств химических сорбентов, применяемых в средствах защиты органов дыхания. Погрешности определения теплофизических свойств, по нашим оценкам, не превышают 15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Я. Киселев. *Повышение точности определения теплофизических свойств теплоизоляционных строительных материалов с учетом их структуры и особенностей эксплуатационных воздействий*: дис. докт. техн. наук: 05.02.01 Киселев Игорь Яковлевич Москва, 2006.
2. С.И. Дворецкий. *Основы математического моделирования и оптимизации процессов и систем очистки и регенерации воздуха*. Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов, 2008.

МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН. СИСТЕМА РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗЦА

Петров А.С.¹, Ивлиев А.Д.², Мешков В.В.²

¹ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет имени первого
президента России Б.Н.Ельцина»,

Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²ФГАОУ ВПО «Российский государственный профессионально-педагогический
университет», Россия, 620012, Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11.

E-mail: ad_i@r66.ru

Введение. При исследовании теплофизических характеристик (ТФХ) веществ при высоких температурах используется метод температурных волн [1], обладающий высокими метрологическими свойствами. Для проведения измерений необходимо обеспечить высокую стабильность средней температуры образца. Существующие средства не позволяют решить эту задачу в полном объеме. Целью настоящей работы является создание системы контроля и регулирования температуры исследуемого образца, находящегося в вакуумной камере, и интеграция системы в состав экспериментальной установки.

Метод регулирования температуры. В основе работы системы лежит метод регулирования амплитуды силы тока в цепи первичной обмотки трансформатора, питающего нагреватель. Особенностью работы данной системы является необходимость сохранения колебаний температуры образца, обусловленных существованием температурной волны в образце. Таким образом, система должна использовать информацию о параметрах температурной волны. Следовательно, входные сигналы системы регулирования должны нести информацию о силе тока в цепи первичной обмотки трансформатора, питающего нагреватель; о мгновенной температуре образца, о параметрах регулирования. К параметрам

регулируемая: частота температурной волны, среднее значение температуры образца, допустимое значение нестабильности средней температуры.

Состав системы регулирования температуры. Структурная схема системы регулирования приведена на рис. 1. Основу системы составляет преобразователь напряжения с промежуточным звеном постоянного тока. Датчик тока 1 необходим для защиты ключей инвертора от перегрузок по току. Инвертор построен по мостовой схеме. Для управления ключами инвертора предназначена система управления, связанная с управляющей ЭВМ. Система управления построена на базе цифрового сигнального процессора с поддержкой операций над числами, представленными в формате с плавающей точкой, а также программируемой логической интегральной схемы. Для формирования сигналов управления ключами инвертора предназначен драйвер, также входящий в состав системы управления. Цифровой сигнальный процессор содержит в своем составе аналого-цифровой преобразователь, предназначенный для преобразования в цифровой вид сигналов, поступающих с датчиков тока и термопары.

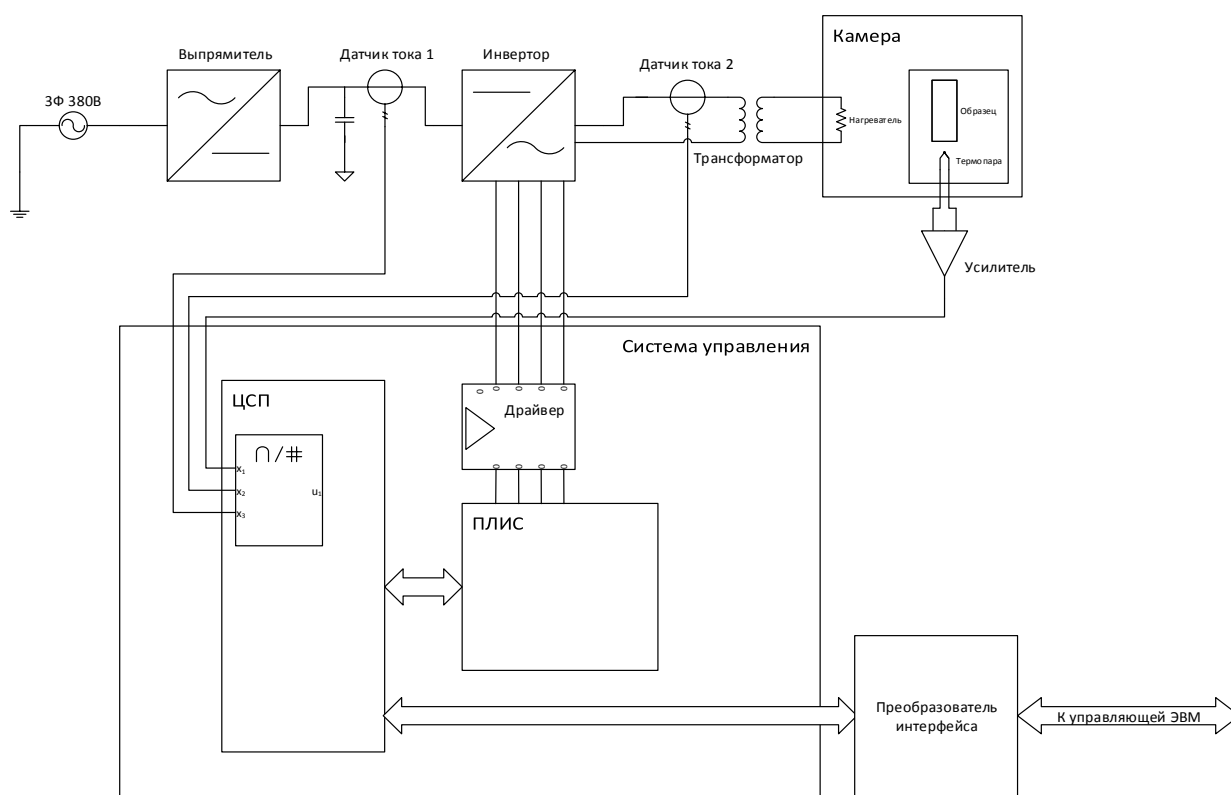


Рис.1. Структурная схема системы регулирования

Алгоритм работы. Переменное напряжение промышленной сети (3 фазы 380 вольт) выпрямляется с помощью выпрямителя, сглаживается при помощи конденсатора и подается на вход инвертора. Напряжение на выходе инвертора представляет собой последовательность импульсов с широтно-импульсной модуляцией. Модуляция осуществляется таким образом, чтобы обеспечить в обмотке трансформатора форму тока близкую к синусоидальной с частотой 50 Герц. Это обусловлено существующими элементами: трансформатор – нагреватель (трансформатор предназначен для работы в сети с частотой 50 Гц). Структурная схема контура регулирования представлена на рис. 2.

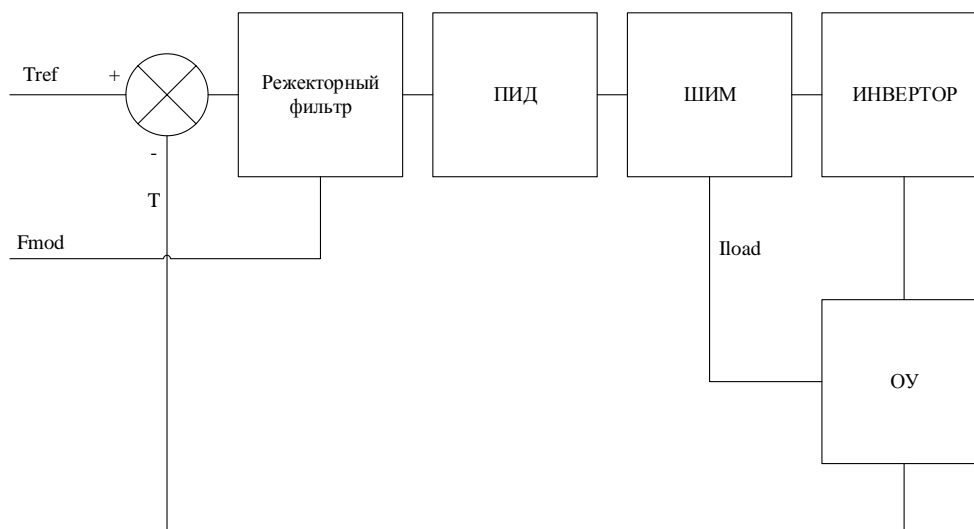


Рис.2. Структурная схема контура регулирования

Исходные данные для работы контура регулирования – параметры: T_{ref} – среднее значение температуры образца, F_{mod} – частота температурной волны. T – текущее (мгновенное) значение температуры образца, измеренное с помощью термопары, приваренной к поверхности образца [2]. Режекторный фильтр с возможностью перестройки полосы подавления предназначен для предотвращения подавления регулятором температуры модуляции температуры образца, вызванной температурной волной. ПИД – пропорционально-интегрально-дифференциальное звено, элемент «классического» ПИД-регулятора [3], определяющий динамические характеристики контура регулирования. ШИМ – широтно-импульсный модулятор, обеспечивающий форму тока в обмотке трансформатора близкой к синусоидальной. В цепи обратной связи модулятора находится Датчик тока 2 (рис. 1). ОУ представляет собой обобщенный объект управления включающий трансформатор, вакуумную камеру с нагревателем, образец с термопарой.

Результаты работы. Спроектирована аппаратная часть системы регулирования. Разработаны модели элементов контур регулирования в среде Matlab / Simulink для отладки алгоритма работы системы регулирования и создания программного обеспечения системы управления.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Д. Ивлиев. *Метод температурных волн в теплофизических исследованиях. Теплофизика высоких температур*, 5 (2009) 771.
2. М.В. Кулаков, В.И. Макаров. *Измерение температуры поверхности твердых тел*. М.: Энергия, 1979.
3. KARL J. ÅSTRÖM, TORE HÄGGLUND. *PID Controllers: Theory, Design, and Tuning*. The Instrumentation, Systems, and Automation Society; 2 Sub edition, 1995.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ИМПУЛЬСНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Старостин А.А., Смотрицкий А.А., Скрипов П.В., Койтов С.А., Лейман Д.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики
Уральского отделения Российской академии наук,*

ОАО ОКБ «Новатор», Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 107/а

E-mail: astar2006@mail.ru

Теплофизические свойства веществ обычно измеряются в абсолютно устойчивых состояниях. В случае экстремальных условий применения важно иметь характеристику устойчивости материала к интенсивному нагреву. Экспериментально установлено, что сокращение времени теплового воздействия на образец значительно увеличивает допустимую температуру нагрева полимерных композиций [1]. По причине очевидных экспериментальных сложностей практически отсутствуют данные о тепловых свойствах полимерных материалов в импульсно перегретом состоянии относительно температуры квазистатического терморазрушения. В этой связи нами развиваются варианты метода импульсного нагрева зонда, имплантированного в диэлектрические полимерные материалы, и метода численного моделирования параметров теплообмена на основе результатов опыта [1,2]. Для воспроизведения различных режимов импульсного нагрева разработаны устройства цифрового синтеза функции нагрева и записи температурного сигнала [3]. В опыте регистрируются электрическая мощность $P(t)$, выделяемая в зонде для выполнения заданного температурного режима, и изменение температуры $T(t)$, вычисляемая по изменению сопротивления зонда во время опыта. Возможно построение процедуры идентификации системы по параметрам теплообмена с учетом зависимости свойств от температуры путем сравнения численного решения прямой задачи и данных опыта.

Работа проводится в рамках проекта УрО РАН № 12-2-1-011-АРКТИКА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В. Волосников, В.П. Ефремов, П.В. Скрипов, А.А. Старостин, А.В. Шишкин. *Экспериментальное исследование теплообмена в термонеустойчивых полимерных системах*. ТВТ. Т. 44, **3** (2006) 465.
 2. S.B. Rutin, A.A. Smotritskiy, A.A. Starostin, Yu.S. Okulovsky, P.V. Skripov. *Heat transfer under high-power heating of liquids*. 1. Experiment and inverse algorithm Int. J. Heat Mass Transf. V. 62. (2013) 135.
 3. С.Н. Васильев, Д.В. Волосников, А.А. Старостин, П.В. Скрипов. *Программируемое устройство для опытов с перегретым зондом в импульсных режимах*. Приборы и техника эксперимента. **4** (2004) 130.
-

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОГО СВИНЦА ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

Круглов А.Б., Круглов В.Б., Стручалин П.Г., Харитонов В.С.
Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ»
Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31
E-mail: ABKruglov@mephi.ru

В работе проведено измерение теплопроводности жидкого свинца марки С1 в диапазоне температур 350 – 1000 °С на установке NETZSCH LFA 457 Microflash [1].

Для проведения измерений была разработана специальная ячейка (сталь 12Х18Н10Т), состоящая из тигля и крышки, между которыми находится расплав свинца. На крышке размещен груз, обеспечивающий фиксацию положения крышки во время плавления свинца и в процессе измерений.

При измерениях выполняется нагрев нижней поверхности тигля импульсом лазера и регистрация температуры поверхности крышки. По полученным термограммам проводятся расчеты теплопроводности слоя свинца.

В существующих методиках измерения температуропроводности и теплопроводности расплавов металлов импульсным методом используется подгонка расчетной зависимости температуры поверхности крышки тигля $T(\tau)$, нормированной на максимум температуры нагрева, к нормированной экспериментальной термограмме $U(\tau)$, варьированием температуропроводности расплава [1, 2]. Такие методики обработки вполне эффективны, однако требуют большого объема вычислений или использования специализированного программного обеспечения.

В выполненном исследовании определение теплопроводности проводилось по начальному временному интервалу $80 < \tau < 140$ мс термограммы. Использование начального участка в экспериментальной процедуре значительно упрощает обработку эксперимента. На начальном временном интервале экспериментальные и расчетные термограммы описываются функцией

$$Y(\tau) = \ln\left((T(\tau) - T(0))\sqrt{\tau}\right) = C \cdot \tau^{-1} + A, \quad (1)$$

в которой коэффициент C зависит, а коэффициент A не зависит от теплопроводности расплава. Теплопроводность расплава определяется по коэффициентам $C_p(\lambda)$ расчетной и C_3 экспериментальной термограмм из условия $C_p(\lambda) = C_3$.

Важным условием проведения измерений рассматриваемым методом является малость контактного термического сопротивления r_T между жидким металлом и поверхностями ячейки по сравнению с термическим сопротивлением слоя расплава. Расчеты, проведенные для используемой ячейки при толщине расплава свинца 2 мм показали, что требуемое условие выполняется, если $r_T \leq 0,5 \cdot 10^{-6}$ (м²·К)/Вт.

Уменьшение термического сопротивления границ достигалось плавлением и кристаллизацией свинца в вакууме ($p = 5$ Па), медленным нагревом в атмосфере аргона до температуры 800 – 900 °С и выдержкой измерительной ячейки при этой температуре. Как показали измерения, при температуре выдержки происходит уменьшение термического сопротивления границ контакта (рисунок 1). С ростом температуры выдержки время релаксации уменьшается. Измерения теплопроводности расплава начинались при температуре 900 С после завершения релаксации термического сопротивления.

С помощью описанной методики проведено исследование теплопроводности свинца С1 (99,985 массовых % Pb). Полученные данные со среднеквадратичным отклонением $\pm 0,45$ Вт/(м·К) интерполируются линейной зависимостью (2):

$$\lambda_p(T) = 0,0127T + 13,14 \quad (2)$$

Представленные результаты в пределах погрешности $\pm 4\%$ согласуются с результатами измерений теплопроводности свинца С00 (99,992 масс. % Pb) [2, 3], который близок по составу к свинцу С1, исследованному в настоящей работе.

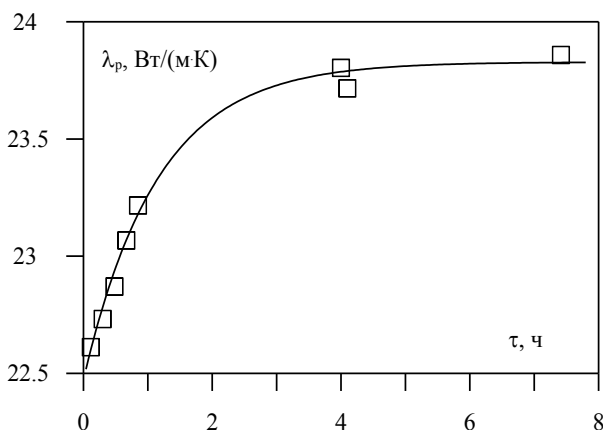


Рис.1 – Релаксация τ_T границы свинец – сталь при $T = 800$ °C

ЛИТЕРАТУРА

1. Электронный ресурс www.netzsch.com.
2. И.В. Савченко, С.В. Станкус, А.Ш. Агажанов. *Атомная энергия*, **112** (2013), 74.
3. И.В. Савченко. *Экспериментальное исследование теплопроводности и температуропроводности расплавов легкоплавких металлов и сплавов методом лазерной вспышки: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.14*. ИТ СО РАН, Новосибирск, 2011.

ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧЕТОМ ИХ ПОРИСТОСТИ

Филатова А.Г., Чуриков А.А., Дивин А.Г.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Россия,
392000, г. Тамбов, ул. Советская 116, e-mail: Filang90@mail.ru

Широкое применение новых конструкционных, тепло- и электроизоляционных материалов, обладающих улучшенными свойствами, и эксплуатационными характеристиками в важнейших отраслях науки и техники требует тщательного изучения и учета их свойств. В большинстве своём эти вещества и исходное сырьё для их изготовления представляют собой материалы дисперсной структуры. Теплофизические характеристики (ТФХ) материалов с неоднородной структурой очень сильно зависят от пористости, плотности и температуры, что необходимо учитывать при измерении их теплоемкости, теплопроводности, коэффициента температуропроводности и соответствующей пористости [1].

Особое место среди методов ТФХ образцов и изделий из дисперсных материалов занимают неразрушающие методы контроля, характеризующиеся коротким периодом

времени проводимых измерений, воздействием тепловым импульсом малой мощности на исследуемый материал и низкой трудоемкостью измерительных операций.

Таким образом, для повышения точности измерений теплофизических свойств дисперсных материалов необходима реализация нового эффективного теплового метода и измерительного устройства, позволяющих учитывать пористость и плотность.

Предлагаемый метод контроля ТФХ дисперсных материалов основан на реальной физической модели, показанной на рисунке 1.

В основе разрабатываемой измерительной системы нами применен прибор промышленного типа: измеритель теплопроводности ИТП-МГ4 «100». Данное устройство разработано СКБ «Стройприбор», г. Челябинск [2]. Оно предназначено для измерения теплопроводности λ и определения теплового сопротивления R различных строительных материалов, а также теплоемкости c , при известной плотности дисперсного материала ρ . Этот измеритель позволяет найти ТФХ плоских образцов размером (100×100) мм², толщиной $(3 \dots 28)$ мм; диапазон измерения теплопроводности: $(0,02 \dots 1,5)$ Вт/(м·К); диапазон измерения температуры: от 0 до 70 °С.

В основе измерения теплопроводности лежит стационарный метод измерения, что для определения комплекса ТФХ использовать невозможно, тем более, что одна из целей создания новой измерительной системы – возможность измерения зависимости ТФХ от пористости исследуемого дисперсного материала. Поэтому, применяя существующую измерительную систему, ее измерительный блок, систему обработки измерительной информации, систему автоматического управления ходом эксперимента с применением элементов компьютерной техники, а также возможность подключения к управляющему компьютеру, нами разработан нестационарный метод определения комплекса ТФХ (теплопроводность, эффективная теплоемкость, температуропроводность).

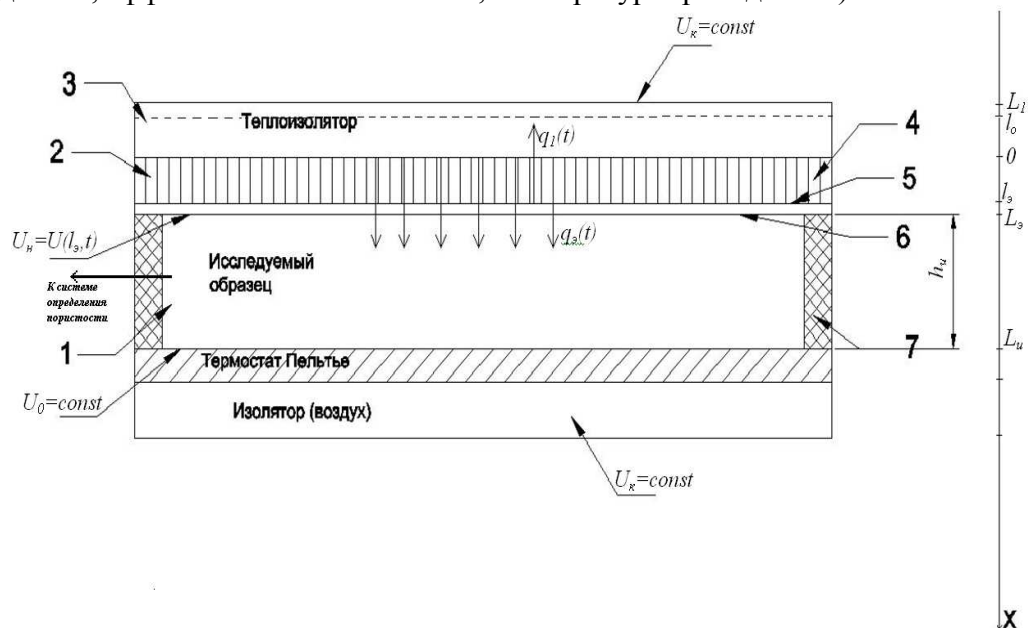


Рис.1 – Система контактирующих тел:

1 – исследуемый плоский образец дисперсного материала, толщиной h_n , $(\lambda_n, a_n, c_n, \rho_n)$; 2 – верхний (+) (относительно $x=0$) эталонный образец (λ_2, a_2) – монолитная конструкция из плоских электронагревателя 4, датчика температуры 6 и плотномера 5 (управляемый термостат); 3 – нижний (-) (относительно $x=0$) эталонный образец (λ_1, a_1) ; 4 – источник тепла мощностью $Q(t)$; l_2 – расположение датчика температуры на верхней плоскости исследуемого образца; l_1 – расположение датчика температуры в слое изолирующего материала 3; $h_n = L_n -$

L_3 – толщина слоя исследуемого материала (образца); 5 – тепломер, измеряющий плотность теплового потока $q_u(t)$, идущего в исследуемый образец

Измерительное устройство представляет собой набранную из пластин 1, 2, 3 трехслойную систему, в которой пластина из исследуемого материала 1 контактирует с одной стороны с пакетом из двух пластин 2, 3 из материалов с известными ТФХ. Между этими пластинами находится плоский нагреватель 4. Таким образом, в данном измерительном устройстве отсутствует прямой контакт исследуемого материала с датчиками температуры и нагревателем, что позволяет исследовать ТФХ и химически агрессивных, и влагонасыщенных материалов. Пластина 2 представляет собой тепломер с нагревателем в плоскости $x=0$. На известном расстоянии $x=l_3$ расположен датчик температуры, измеряющий температуру поверхности исследуемого образца. $x=L_3$.

Экспериментально измеряемыми величинами являются мощность электронагревателя $Q(t)$, плотность потока $q_u(t)$, идущего в исследуемое тело, изменение во времени температур двух плоскостей: $x=L_3$, $x=L_u$ и исследуемого образца.

Для наглядности, а также для возможности более четкого разграничения рассматриваемой системы на отдельные взаимозависимые элементы (блоки), реальное устройство нами заменено физической моделью трехслойной тепловой системы (рисунок 2).

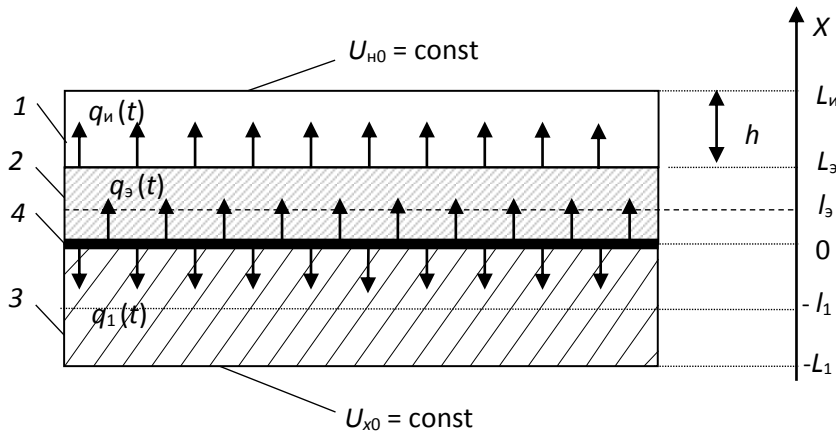


Рис.2 – Физическая модель тепловой системы.

1 – исследуемый образец (\square_u, a_u); 2 – верхний эталонный образец (\square_3, a_3); 3 – нижний эталонный образец (\square_1, a_1); 4 – источник тепла мощностью Q ; $l_3, -l_1$ – плоскости расположения датчиков температуры; $h = L_u - L_3$ – толщина исследуемого образца

Экспериментально измеряемыми величинами являются мощность электронагревателя Q и изменение во времени температур двух эталонных образцов $U_3(l_3, t)$ и $U_1(-l_1, t)$ в сечениях $x = l_3$ и $x = -l_1$, соответственно. Под эталонными образцами мы понимаем те элементы физической системы (измерительного устройства), которые обладают известными геометрическими и теплофизическими параметрами.

Для определения теплопроводности λ_u исследуемого образца 1 воспользуемся действующей методикой для измерителя ИТП-МГ4 «100», нагреватель – преобразователь которого схематично изображен на рисунке 1. Измеряются: температуры $U(L_u), U(L_3)$, плотность теплового потока $q_u(t)$ и толщина исследуемого образца $h_u = L_u - L_3$. При этом используем стационарную стадию процесса нагрева образца 1.

Результаты измерений теплопроводности различных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерения теплопроводности плоских образцов пористых теплозащитных материалов из вспененного полистирола

Европлэкс (ТУ-5767-055-00288499-2008)							
№ п/п	h_n	T_x	T_n	λ_n	R_k	q_n	t , мин
1	0,0075	15	30	0,034	0,220	67,7	
2	0,0069	15	30	0,035	0,197	76,1	
3	0,0054	15	30	0,034	0,158	94,4	29
URSA XPS N-III (NE 5767-001-56864652-2008)							
1	0,0069	15	30	0,032	0,215	69,6	
2	0,0066	15	30	0,032	0,206	72,7	30
3	0,0074	15	30	0,032	0,231	64,8	33
Пеноплэкс (ТУ 5767-016-56925804-2011)							
1	0,0063	15	30	0,032	0,196	76,4	
2	0,0059	15	30	0,031	0,190	78,9	29
3	0,0059	15	30	0,030	0,196	76,3	30

Значение R_k учитывается при калибровке приборов по образцам соответствующей теплопроводности.

Используя подобный метод, мы определяем не истинную теплоемкость дисперсного материала, а, так называемую, эффективную, поэтому, в момент измерения ТФХ возникает необходимость измерения пористости исследуемого материала, зная которую, можно найти истинную плотность. Пористость P определяется по формуле $P = (1 - \rho_v / \rho_t) \cdot 100\%$, где ρ_t – истинная плотность материала образца, кг/м³; $\rho_v = mv$, m – масса образца с порами, кг; v – объем образца с порами, м³.

Таким образом, разработанное измерительное устройство позволяет реализовать новый метод определения ТФХ с учетом пористости и плотности исследуемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Чернышов, *Разработка теоретических основ и алгоритмического обеспечения неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов с метрологическим анализом полученных результатов*. автореф. ис. д-ра техн. наук : 05.11.13. – Тамбов, 1996.
2. *Измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4 «100»*. Руководство по эксплуатации. – Челябинск: ООО «СКБ Стройприбор», 2008.

НОРМИРУЮЩИЕ УСИЛИТЕЛИ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗНОТИПНЫХ ДАТЧИКОВ СИГНАЛОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН

Черноскутов М.Ю., Мешков В.В., Ивлиев А.Д., Суслов А.А.

ФГАОУ ВПО «Российский государственный профессионально-педагогический университет». E-mail: mikhail.chernoskutov@gmail.com

Введение. При измерении температуропроводности методом температурных волн [1,2] производится запись сигналов температурных датчиков: термопары и фотодиода. Сигналы датчиков имеют переменную составляющую, по параметрам которой оцениваются теплофизические характеристики исследуемого образца, и постоянную составляющую, несущую информацию о средней температуре образца. При цифровой обработке необходимо, чтобы параметры сигналов были согласованы с возможностями аналого-цифровых преобразователей (АЦП).

Сигналы датчиков предварительно усиливаются и подвергаются линейной фильтрации, позволяющей избавиться от помех промышленной частоты. Несмотря на это, основная проблема заключается в том, что величина постоянной составляющей сигналов при высоких температурах значительно превосходит амплитуду переменной составляющей. Поэтому необходимо отделять переменную составляющую от постоянной и производить усиление переменной составляющей отдельно. Измерительная система имеет канал оценки параметров переменной составляющей сигнала и канал оценки параметров постоянной составляющей.

Целью настоящей работы является разработка нормирующего усилителя, позволяющего быстро согласовать параметры выходных сигналов предварительного усилителя с возможностями АЦП, что необходимо для обеспечения работоспособности теплофизической установки.

Усилитель должен выполнять следующие функции:

- выделение постоянной составляющей сигнала;
- выделение переменной составляющей сигнала и ее усиление (коэффициент усиления зависит от амплитуды сигнала).

Функциональная схема нормирующих цепей показана на рис. 1.

На вход усилителя подается дифференциальный сигнал, который преобразуется в однополярный блоком У1 и усиливается в два раза. Дальнейшая обработка сигнала заключается в выделении постоянной составляющей и её удалении из сигнала.

Измерение постоянной составляющей происходит при помощи АЦП микроконтроллера. Сигнал проходит через элемент У3, усиливается и подается на мультиплексор аналого-цифрового преобразователя.

Удаление постоянной составляющей может происходить двумя путями. Первый путь – это удаление постоянной составляющей при помощи блока Ф1, который представляет собой конденсатор. Однако выход на рабочий режим в таком случае занимает продолжительное время.

Второй путь – это использование схемы с дифференциальным усилителем и цифровым управлением. Элемент У2 выполняет роль дифференциального усилителя. На его инвертирующий вход подается сигнал, а на неинвертирующий вход подается напряжение от ЦАП для сдвига сигнала. Детектировать превышение амплитуды сигнала помогают аналоговые компараторы К3 и К4, реагирующие на верхнюю и нижнюю границу сигнала. Сигнал компаратора вызывает прерывание на микроконтроллере, что вызывает повторное измерение и подстройку сигнала.

Элемент У4 усиливает сигнал переменной составляющей и передаёт его на аналоговые компараторы К1 и К2 для детектирования превышения амплитуды, на мультиплексор АЦП микроконтроллера и на преобразователи У5 и У6, которые преобразуют сигнал в дифференциальный вид и передают на главный АЦП.

Для нормировки сигнала использован операционный усилитель подключенный по схеме дифференциального усилителя[4,5]. Неинвертирующий вход усилителя (V_+) подключен к цифро-аналоговому преобразователю, а вход $V_{1,2}$ подключен к источнику сигнала.

Процесс нормировки сигнала при таком подключении можно описать системой двух уравнений:

$$\begin{cases} V_+ = \frac{V_1 \times V_{out2} - V_2 \times V_{out1}}{V_1 - V_2 + V_{out2} - V_{out1}} \\ R_2 = \frac{(V_{out2} - V_+) \times R_1}{V_+ - V_2} \end{cases}$$

где V_{out1} и V_{out2} – минимальное и максимальное напряжение выхода усилителя, V_1 и V_2 – минимальное и максимальное напряжение на входе усилителя, V_+ - напряжение на неинвертирующем входе усилителя.

Значения V_{out1} и V_{out2} по сути являются константами и равняются:

$$V_{out1} = V_{max} \times \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \right)$$
$$V_{out2} = V_{max} \times \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right)$$

где V_{max} – это максимальное напряжение АЦП.

$$V_- = \frac{R_1}{R_2} \times (V_+ - V_{out}) + V_+$$

Значения V_1 и V_2 , измеряются в течение двух периодов сигнала.

Сам процесс нормировки является итеративным. На первой итерации значения V_1 и V_2 снимаются непосредственно с входного сигнала. На последующих итерациях (для увеличения точности нормировки) значения V_1 и V_2 снимаются с выхода усилителя и вычисляются по формуле:

Процесс заканчивается на третьей итерации и начинается заново в случае срабатывания компараторов К1, К2, К3, К4 или в случае уменьшения амплитуды ($|V_1 - V_2|$) более чем в два раза.

Выводы. Созданное устройство обеспечивает выделение и усиление постоянной составляющей сигнала и переменной составляющей сигнала и тем самым решает поставленную задачу.

Отличительными плюсом созданного устройства является увеличенная скорость выхода на рабочий режим сравнимая с несколькими периодами переменной составляющей сигнала. Немаловажным является и тот факт, что при помощи данной системы можно не только выделять полезный сигнал, но и в автоматическом режиме производить измерения температуры исследуемого образца для дальнейшего использования в анализе.

Получившаяся схема может работать в необходимом диапазоне частот с минимальными искажениями сигнала. Итоговый максимальный коэффициент усиления равен 10 000. Благодаря использованию дифференциального сигнала при передаче данных от модуля к модулю, грамотному экранированию и заземлению отношение сигнал/шум остаётся на приемлемом для измерения уровне[3].

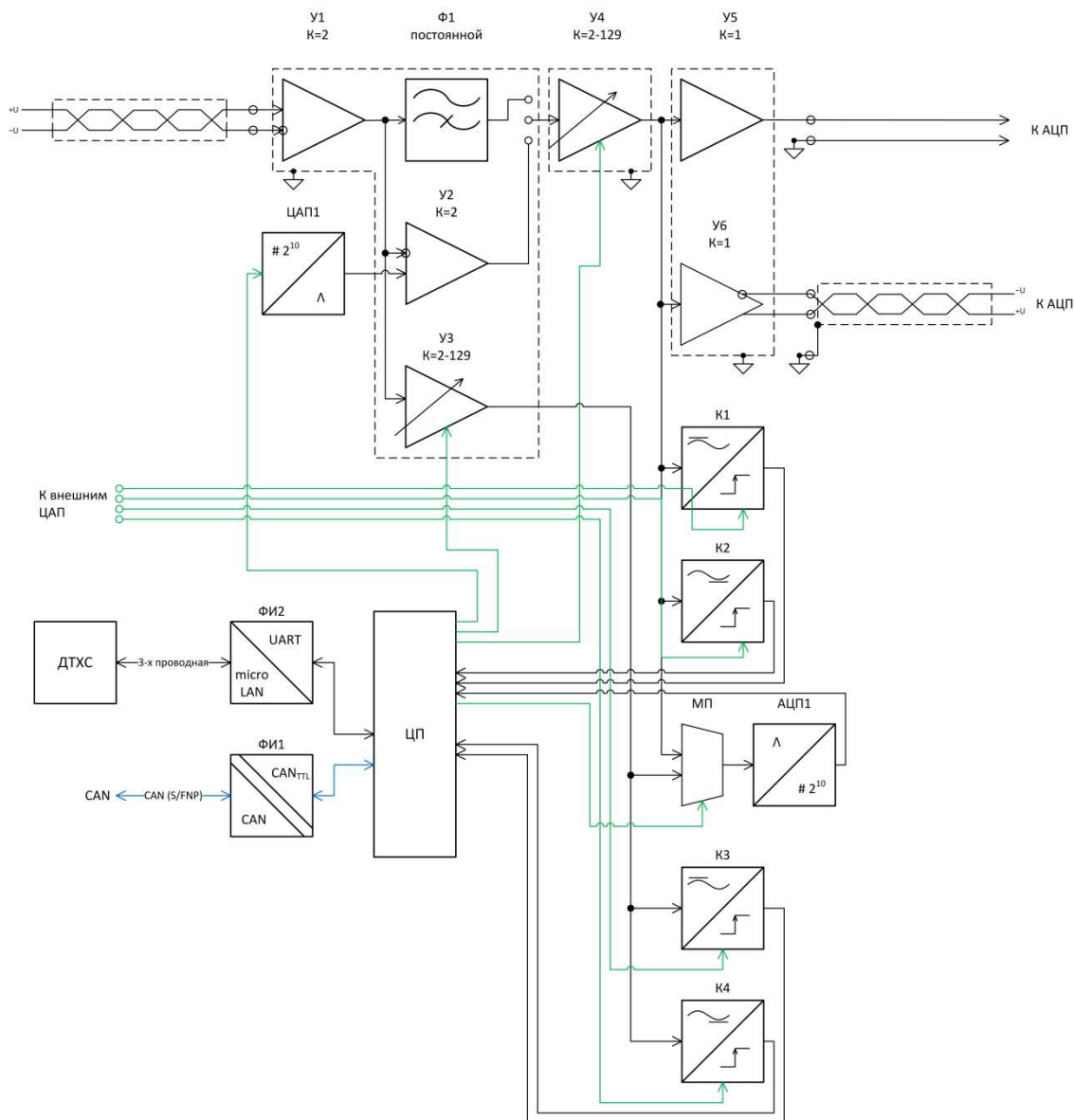


Рис. 1. Функциональная схема усилителя

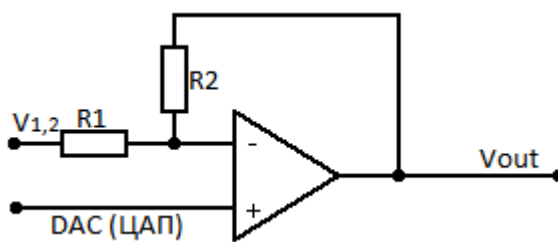


Рис.2. Инвертирующий усилитель с изменённой виртуальной землёй

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

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Д. Ивлиев. *Метод температурных волн в теплофизических исследованиях*. Теплофизика высоких температур. Т. 47. **5** (2009) 771.
2. А.И. Походун, А.В. Шарков. *Экспериментальные методы исследований. Измерения теплофизических величин*. Учебное пособие. СПб ГУ ИТМО, СПб., 2006.
3. В.В. Денисенко. *Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием*. М.: Горячая линия–Телеком, 2009.
4. Операционный усилитель. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Операционный_усилитель/ – Загл. с экрана
5. В.Д. Авербух, Н.В. Каратаев, А.В. Макашов, А.Н. Рабодзей, Т.И. Сенникова, В.А. Шерстюк. *Операционные усилители и компараторы*. М.: Издательский дом «Додэка-XXI», 2002.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ И МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗ ИЗОХОРНЫМ МЕТОДОМ

Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Спиридонов С.А.

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), 443010 г. Самара, ул. Куйбышева 153, оф. 1.

В современном мире всё большее значение получают технологии, основанные на сверхкритическом состоянии вещества. Спектр направлений использования сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) увеличивается. Реализации СКФТ невозможна без надёжной экспериментальной информации о критическом состоянии технически востребованных смесей.

Из множества экспериментальных методов определения критических свойств смесей наибольшее распространение получили два - изотермический и изохорный.

При определении критических свойств соединений и смесей изотермическим методом экспериментальная процедура состоит в следующем. Определение температуры межфазного перехода выполняют в стеклянной ампуле, которая запаяна с одного конца, а с другой стороны подведён столб ртути. При фиксированной температуре с помощью ртути изменяют объём ячейки так, чтобы изучаемое вещество (смесь) перешло в однофазное состояние. При этом измеряют давление, при котором происходит исчезновение последней капли или появление первого пузырька, затем выполняют обратный фазовый переход. В результате получают экспериментальную диаграмму фазового равновесия.

Возможные виды фазовых диаграмм (рис. 1) для бинарных смесей охарактеризовал Кей в своей работе [1], проанализировав информацию для смесей низших алканов.

Как видно из рис. 1, для бинарных смесей критическая точка не является максимальной температурой сосуществования жидкой и паровой фаз. По этой причине при реализации жидкофазных химических процессов в высокотемпературной области необходима информация для всего диапазона сосуществования жидкой и паровой фаз.

При определении критических температур соединений и смесей изохорным методом, процедура эксперимента заключается в следующем. Измерительную ячейку (ампулу) заполняют исследуемым веществом (смесью) до определённого уровня, при котором будет достигаться критическая плотность. Необходимая степень заполнения измерительной ячейки

может быть определена только экспериментально с помощью построения фазовой диаграммы в координатах «температура-плотность».

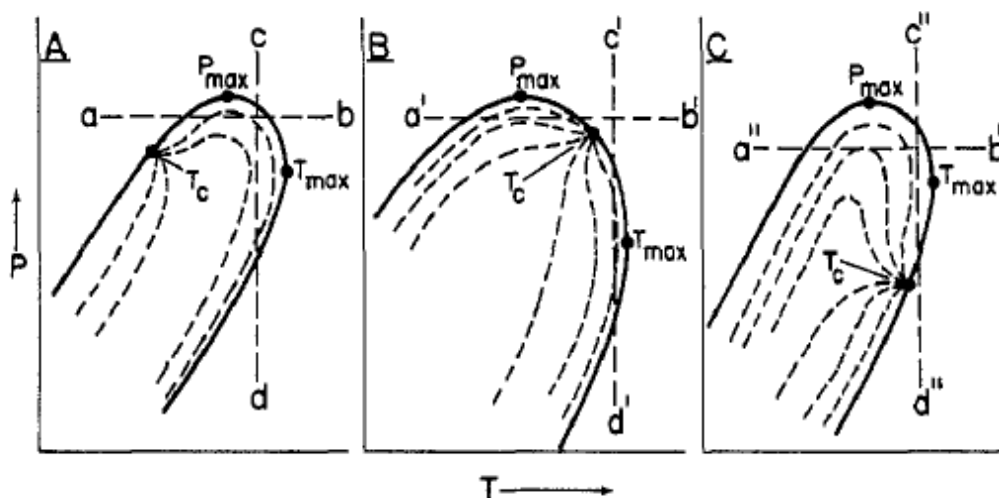


Рис. 1. Положение критической точки на P-T-x зависимости [1] a-b; a'-b'; a''-b'' – изобарическая ретроградная конденсация c-d; c'-d'; c''-d'' – изотермическая ретроградная конденсация

Однако выполненный нами анализ имеющейся информации о критических и максимальных температурах сосуществования жидкой и паровой фаз бинарных смесей углеводородов показал [2-4], что ни в одной работе, где эксперимент выполнялся изохорным методом, фазовая диаграмма не приводится, и степень заполнения ячейки никак не объясняется. При этом измерены только критические температуры, в отличие от работ, где эксперимент выполнялся изотермическим методом и присутствует информация также и о максимальной температуре сосуществования жидкой и паровой фаз.

Определение критической температуры путём экспериментального построения фазовой (T-p) диаграммы является необходимым условием при оценке надёжности данных, так как вид диаграммы может быть сложным и даже небольшое изменение плотности смеси в измерительной ячейке может привести к существенным ошибкам в определении изучаемого свойства. Кроме того, наличие фазовой диаграммы позволяет получать данные о таком важном свойстве, как максимальная температура сосуществования жидкой и паровой фаз. Нами было показано это на ряде целенаправленно отобранных смесей n-алканов с ароматическими углеводородами. Смесей подбирались таким образом, чтобы обеспечить максимально широкий диапазон значений разности критических температур компонентов ($\Delta T_{c(i,j)}$).

Были отобраны смеси: n-пентан+бензол ($\Delta T_{c(i,j)} = 92.2$); n-гексан+бензол ($\Delta T_{c(i,j)} = 54.3$); n-октан+бензол ($\Delta T_{c(i,j)} = 6.7$); n-ундекан+бензол ($\Delta T_{c(i,j)} = 77$); n-пентан+толуол ($\Delta T_{c(i,j)} = 122$); n-пентан+изопропилбензол ($\Delta T_{c(i,j)} = 161.2$); n-гексан+изопропилбензол ($\Delta T_{c(i,j)} = 123.3$); n-пентан+2-метилбифенил ($\Delta T_{c(i,j)} = 289.2$). Эксперимент выполнялся ампульным методом в воздушном термостате. В исследовании использовались ампулы (65x5 мм + 5x1 мм) из молибденового стекла. Процедура эксперимента описана в работе [2].

Экспериментально установлено (рис. 2), что на вид фазовой (T-p) диаграммы влияет величина $\Delta T_{c(i,j)}$, и чем она больше, тем сильнее измеренная температура отклоняется от критической при плотности смеси отличной от критической.

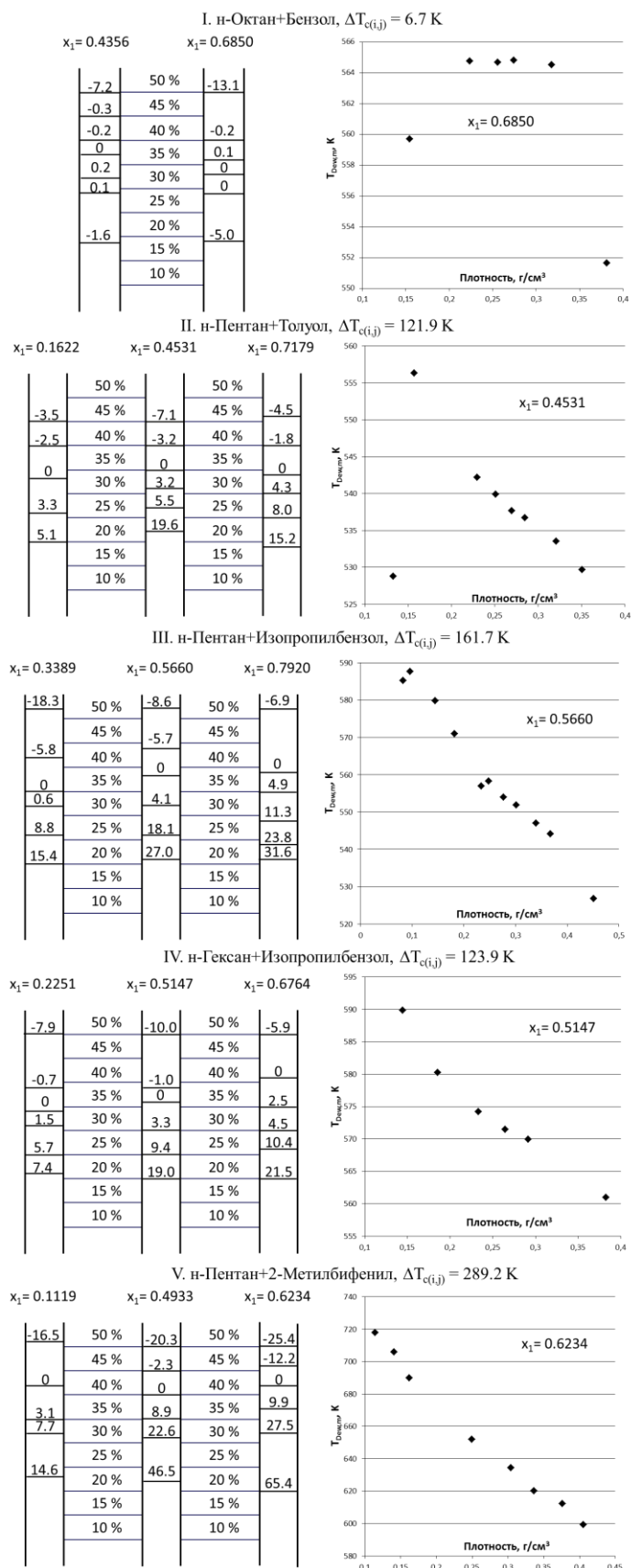


Рис. 2. Отклонения от критической температуры при различном заполнении ампул и фазовые диаграммы: а – степень заполнения ампул; б – фазовые диаграммы характерные для смесей

Рисунком 2(Ia-Va) мы иллюстрируем уровень возможных ошибок при определении критической температуры смеси без построения фазовой (Т-ρ) диаграммы. Так, для смеси н-пентан+изопропилбензол (рис. 2 III), имеющей $\Delta T_{c(i,j)}=161.7$ К, при $x_1=0.5660$ и заполнении ампулы на 5 % меньше критического объема температура межфазного перехода окажется выше критической на 4 К (рис. 2 IIIa), а на 10 % - уже на 18 К. С увеличением $\Delta T_{c(i,j)}$ уровень отклонений возрастает. Для смеси н-пентан+2-метилбифенил, имеющей $\Delta T_{c(i,j)}=289$ К, отклонения в оценке критической температуры достигают 10 и 28 К (рис. 2 Va) при $x_1=0.6234$ и заполнении ячейки на 5 % и 10 % соответственно меньше критического объема.

Таким образом, при определении критических свойств изохорным методом достоверность получаемых данных зависит от того, насколько точно будет достигнута критическая плотность, которая определяется степенью заполнения измерительной ячейки исследуемой смесью. Поэтому определение критических свойств этим методом должно выполняться с изучением всей фазовой диаграммы в координатах «температура-плотность». Особенно это важно для смесей с большой разностью критических температур компонентов.

В настоящее время нами выполняются работы по расширению спектра структур в бинарных смесях для выявления взаимосвязи между строением молекул компонентов смеси, ее составом и фазовым поведением в околкритической области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: 1708).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kay W.B. *Acc. Chem. Res.* **1** (1968) 344.
2. S.V. Vostrikov, T.N. Nesterova, I.A. Nesterov, S.E. Sosin, A.G. Nazmutdinov. *Fluid Phase Equilibria.* **377** (2014) 56.
3. T.N. Nesterova, S.V. Vostrikov, I.A. Nesterov, A.G. Nazmutdinov, S.E. Sosin. *Fluid Phase Equilibria.* **368** (2014) 14.
4. T.N. Nesterova, S.V. Vostrikov, I.A. Nesterov, A.G. Nazmutdinov. *Fluid Phase Equilibria.* **368** (2014) 39.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Косенков Д.В., Пальцев А.В., Панфилович К.Б.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия. E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru*

В современных технологиях существенна роль теплообменных процессов, где теплоноситель (органические вещества) находится в около- или сверхкритическом состоянии.

Многие теплоносители полупрозрачны в инфракрасной области. Теплообмен между такими веществами, при отсутствии конвекции, осуществляется одновременно радиационным и кондуктивным путями.

Разработана экспериментальная установка для измерения оптической постоянной - коэффициента поглощения, в жидких и газообразных средах в инфракрасной области при

различных термодинамических параметрах состояния. Основными элементами экспериментальной установки являются:

- Фурье-спектрофотометр BrukerVertex 70;
- измерительная кювета;
- системы создания и поддержания давления;
- система вакуумирования;
- система контроля заполнения рабочей кюветы исследуемым веществом;
- система измерения температуры;
- система термостатирования.

Экспериментальная установка позволяет измерять спектральное пропускание жидкостей и газов при давлениях $0,1 \div 10$ МПа, температуре до 500 К, спектральный диапазон $4000 \dots 400$ см^{-1} .

Установка входит в программу приоритетного направления развития вуза «Комплексное освоение ресурсов углеводородного сырья».

Была специально спроектирована кювета, учитывающая все недостатки измерительных ячеек предыдущих авторов [1, 2]. Кювета оснащена современной системой автоматизации.

ИК-спектр пропилена при полном атмосферном давлении был сравнен со справочным спектром [3]. Расхождений по расположению полос поглощения не наблюдается.

Рассчитаны по методике [4] спектральные коэффициенты поглощения (рисунок).

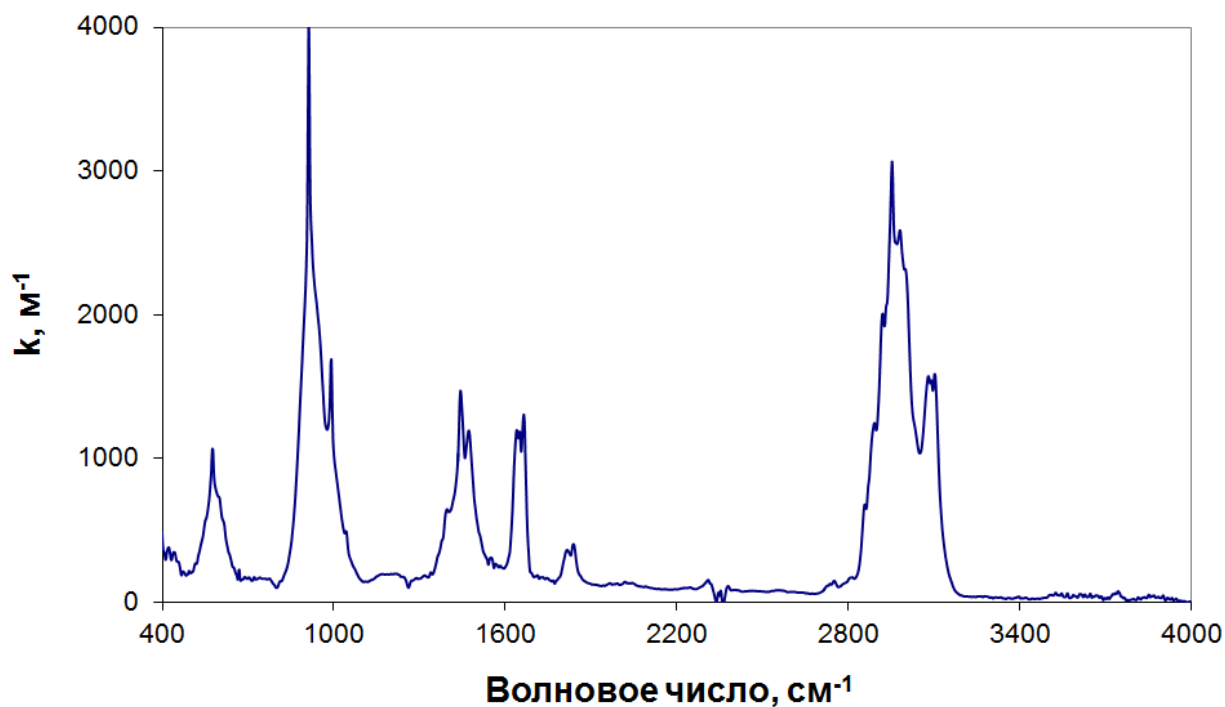


Рисунок. Спектральный коэффициент поглощения газообразного пропилена при температуре 343 К и давлении 1,013 МПа, толщина слоя 0,36 мм

Данные по коэффициенту поглощения и показателям преломления органических веществ позволяют находить радиационную составляющую коэффициента теплопроводности [5], вклад которой достигает 10-20 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Панфилович, В.А. Аляев. *Вестник Казанского технологического университета*. **2** (2005) 84.
 2. В.А. Аляев, А.П. Бударин, П.И. Бударин, К.Б. Панфилович. *Вестник Казанского технологического университета*. **2** (2003) 172.
 3. Сайт Национального института стандартов и технологий [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.nist.gov>, свободный.
 4. Д.В. Косенков, П.А. Бударин, К.Б. Панфилович. *Вестник Казанского технологического университета*. **22** (2011)36.
 5. В.А. Аляев, К.Б. Панфилович. *Радиационно-кондуктивный теплообмен в полупрозрачных органических жидкостях*. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2003.
-

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Abdulagatov I.M., 6
Ameer Abed Jaddoa, 51
Bernard Le Neindre, 9
Ebeling W., 8
Yves Garrabos, 9
Абдуллаев Р.Н., 371
Абдуллаев Х.Х., 142
Агажанов А.Ш., 294
Агранат М.Б., 227
Александров И.С., 65
Алешин В.А., 128
Алчагиров Б.Б., 24, 44
Анашкин И.П., 54, 297
Апфельбаум Е.М., 21, 299
Артанов А.М., 379
Архестов Р.Х., 24, 44
Ахметов М.Ф., 238, 381
Ашитков С.И., 227
Базаев А.Р., 54, 148, 165
Базаев Э.А., 54, 165
Байдаков В.Г., 59, 103, 289
Бакмаев А.Г., 325
Балабанов П.В., 421
Башарин А.Ю., 213, 216
Безверхий П.П., 81, 123
Белкин А.А., 239
Бельтюков А.Л., 301, 304, 338, 352
Беляев В.П., 382
Беляев П.С., 245, 382, 390
Билалов Т.Р., 51
Богатырев А.Ф., 311, 335
Болотников М.Ф., 87
Борисенко А.В., 113, 180, 201
Варфоломеев М.А., 137
Ваулина О.С., 75
Векшин И.М., 318
Верба О.И., 345
Вервейко В.Н., 138
Вервейко М.В., 138
Веревкин С.П., 84, 137
Виноградов А.В., 127
Волосников Д.В., 314
Воробьев В.С., 21, 215
Воронцов А.Г., 29, 62
Востриков С.В., 90, 436
Габитов И.Р., 155, 156
Габитов Р.Р., 156
Габитов Ф.Р., 51
Гаджиев Г.Г., 128, 142
Гаджимагомедов С.Х., 342
Галкин М.Л., 145
Гельчинский Б.Р., 29, 201, 233
Генель Л.С., 145
Герасимов А.А., 65
Гильмутдинов И.И., 242, 257
Гильмутдинов И.М., 242, 257
Гинзберг Ю.В., 188
Горшков О.Н., 209
Григорьев Б.А., 65
Гришина К.А., 289
Грушин А.С., 215
Гузей Д.В., 272
Гумеров Ф.М., 9, 51, 156
Гуренцов Е.В., 266
Гусаров А.В., 167
Гусейнов Г.Г., 307, 315, 385
Дерябина М.А., 389, 409
Джаппаров Т.А-Г., 148
Дивин А.Г., 245, 390, 409, 429
Динмухаметова Р.А., 13, 68, 70
Дождиков В.С., 216
Дударев В.А., 150, 160
Дунаев А.М., 152
Дьяконов Г.С., 13, 68, 70
Дьяконов С.Г., 13, 68, 70
Егоров Г.И., 154
Егоров Д.Л., 205
Емельяненко В.Н., 13, 194
Еремин А.В., 266
Еркимбаев А.О., 191
Ермишкин В.А., 393, 396, 417
Ефимов Н.Н., 209
Жданов В.М., 350
Жеребятъев В.И., 36
Загребин Л.Д., 379
Закарян К.С., 224
Закиев И.Д., 363, 366
Зарипов З.И., 155, 156
Зарипова М.А., 23, 32, 210, 275
Захаров А.А., 51
Жицерман В.Ю., 191
Зоиров Х.А., 210
Зотов С.Д., 327, 329
Зуев П.В., 183
Ибавов Н.В., 69, 413
Иванов Д.А., 152

- Иванов С.М., 260
Ивашкевич А.Н., 157
Ивлиев А.Д., 318, 414, 424, 433
Иман Бахром Маниш, 32, 210, 275
Иосилевский И.Л., 14
Исхаков М.Э., 342
Кабалоев З.В., 249
Казанцев С.А., 13, 68, 70
Калажоков З.Х., 283
Калажоков Заур Х., 283
Калажоков Х.Х., 283
Калашников А.Н., 321
Каллаев С.Н., 269, 325
Камаева Л.В., 330
Камболов Д.А., 280
Каплун А.Б., 70, 123, 368
Карабекова Б.К., 54, 165, 359
Карамурзов Б.С., 24, 283
Кашежев А.З., 280
Кириллов В.В., 145
Киселев А.Е., 152
Киселева Н.Н., 160
Клинов А.В., 13, 54, 70, 297
Князев А.В., 209
Князев Д.В., 219, 326
Ко Ч. К., 198
Кобзев Г.А., 191
Коверда В.П., 127
Козловский Ю.М., 117
Койтов С.А., 427
Колотова Л.Н., 74
Комаров П.С., 227
Комиссарова А.А., 84
Конькова Т.С., 172
Коренченко А.Е., 29
Корепанов А.Ю., 304
Коротковский В.И., 87
Корценштейн Н.М., 250, 286
Косенков Д.В., 439
Косс К.Г., 75
Котов А.Н., 405
Краснолуцкий С.Л., 254
Крашанинин В.А., 161
Круглов А.Б., 428
Круглов В.Б., 428
Кудрявцев Е.М., 327, 329, 393, 396, 417
Кудрявцева И.В., 107
Кузнецова И.В., 242, 257
Куликов А.Н., 167
Кулинский В.Л., 78
Куриченко А.А., 318
Курочкин А.Р., 180
Кутуев Р.А., 280
Куц Д.А., 62
Ладьянов В.И., 260, 301, 304, 330, 338, 352
Лаптев Ю.А., 355
Лебедев А.А., 327, 329
Лебедева Л.Н., 250, 286
Левашов П.Р., 216, 219, 277, 326
Левченко А., 238, 381
Лейман Д.В., 427
Лепешкин А.Р., 48, 399, 403
Литинский Г.Б., 80
Лугуев С.М., 334
Лугуева Н.В., 334
Лукьянов К.В., 405
Любимова Д.А., 245, 389, 406, 409
Ляховицкий М.М., 327, 329
Магомедов М.Н., 219, 262
Магомедов М-Р.М., 142
Макаров Д.М., 154
Макеев О.А., 311
Манукянц А.Р., 280
Маркин А.В., 170, 186
Мартынец В.Г., 81
Меньшикова С.Г., 304
Мешалкин А.Б., 70, 123, 368
Мешков В.В., 414, 424, 433
Минаков А.В., 219, 272
Минина Н.А., 393, 396, 417
Мирзоев А.А., 348
Мирошниченко Е.А., 172
Мирская В.А., 69, 413
Митаров Р.Г., 325
Митрофанова О.В., 224
Михайлов В.А., 113, 183
Михеева Е.Ю., 266
Мищенко С.В., 245, 382, 421
Музафаров А.М., 186
Муравьева М.Г., 389
Мурлиев Э.К., 342
Мурлиева Ж.Х., 269, 342
Мухамадиев А.А., 242, 257
Мухгалин В.В., 260
Нагриманов Р.Н., 137
Назаревич Д.А., 69, 413
Назаренко А.А., 260
Назмутдинов А.Г., 84
Назруллоев А.С., 23
Накипов Р.Р., 155, 156

- Нарышкин Д.Г., 175
Нгуен Ван Бо, 205
Незовитина М.А., 311, 335
Неручев Ю.А., 87
Нестеров И.А., 90, 436
Нестерова Т.Н., 90, 172, 436
Никитин Е.Д., 90, 93
Никифоров М.А., 188
Николаева Е.В., 205
Новиков В.Б., 137, 215
Новиков И.И., 393, 396, 417
Новожилова Н.А., 186
Носенко В.К., 260
Овчинников А.В., 227
Олянина Н.В., 338
Омаров З.М., 128, 142, 325
Орехов Н.Д., 94
Орлов Ю.Д., 194
Очков В.Ф., 15, 179, 195, 198
Павелко А.А., 128
Палчаев Д.К., 269, 342
Пальцев А.В., 439
Панфилович К.Б., 97, 439
Пащенко Л.Л., 172
Перевозчиков С.М., 379
Петрашева М.А., 245, 390
Петров А.С., 424
Петров В.А., 39
Петров Л.В., 250
Печина Е.А., 260
Пешкина К.Г., 100, 119
Пименова С.М., 172
Поварницын М.Е., 277
Покрасин М.П., 329
Понежев М.Х., 280
Пономарев С.В., 390, 409
Попель П.С., 180, 201
Попов А.П., 93
Попов П.В., 122, 123
Проценко С.П., 103
Пряжников М.И., 272
Рабаданов М.Х., 269, 342
Радаев А.В., 363, 366
Рамазанова А.Э., 374
Расчектаева Е.П., 345
Рахимов Р.Л., 363, 366
Резниченко Л.А., 128, 142, 325
Рожков И.В., 183
Рошупкин В.В., 327, 329
Рудяк В.Я., 29, 239, 254
Рыбакова Е.С., 138
Рыков В.А., 110, 122
Рыков С.В., 107, 110, 122
Сабирзянов А.Н., 242, 257, 363, 366
Савченко И.В., 294
Садыков С.А., 269
Самосудова Я.С., 170
Самошкин Д.А., 294
Самуйлов Е.В., 250, 286
Сафаров М.М., 23, 32, 210, 275
Сафонова М.Э., 389
Сергеев Д.Н., 152
Сидоров В.Е., 113, 180, 183
Ситников Д.С., 227
Скрипов П.В., 314, 427
Смирнов Г.С., 116
Смирнова Н.Н., 170, 186, 209
Смотрицкий А.А., 427
Соболев А.Н., 348
Созаев В.А., 280
Соколов В.В., 334
Сологубов С.С., 170, 186
Соломонов Б.Н., 137
Сон Э.Е., 17
Спиридонов С.А., 436
Станкус С.В., 117, 294, 345, 371
Стариков С.В., 74
Старостин А.А., 314, 427
Стегайлов В.В., 94, 116
Степаненко А.А., 350
Стерхова И.В., 260, 330
Столяренко А.В., 160
Струлева Е.В., 227
Стручалин П.Г., 428
Суслов А.А., 352, 414, 433
Сухих А.А., 188
Сушкевич А.А., 183
Таова Т.М., 24, 44
Таразанов С.В., 90
Тарасенко И.Д., 150
Тарахнео Е.В., 80
Тиллоева Т.Р., 23, 210
Ткачев Н.К., 100, 119
Трахтенгерц М.С., 191
Туровцев В.В., 194
Упоров С.А., 113
Упорова Н.С., 113
Усманов Р.А., 156
Устюжанин Е.Е., 122, 123, 195, 198
Файзуллин М.З., 127

Фараджева М.П., 269, 342
Филатова А.Г., 429
Филиппов В.В., 201
Фокин В.Б., 277
Фокин Л.Р., 321
Фортов В.Е., 18
Хайрулин Р.А., 371
Хамидов М.М., 269
Харитонов В.С., 428
Хасбулатов С.В., 128
Хищенко К.В., 229, 277
Хоконов Х.Б., 24, 44, 283
Хомкин А.Л., 132, 230
Хотиенкова М.Н., 289
Храпковский Г.М., 205
Цветков О.Б., 355
Чебров Н.С., 138
Ченцов А.В., 219
Черноскутов М.Ю., 414, 433
Чжо Ко Ко, 179
Чигиринский Ю.И., 209
Чуриков А.А., 429
Шамов А.Г., 205
Шерметов А.Х., 280
Шилкина Л.А., 128
Шишаков В.В., 123
Шишмарин А.И., 301
Шумихин А.С., 132, 230
Шуняев К.Ю., 113, 201
Шушунов А.Н., 209
Эмиров Р.М., 269
Эмиров С.Н., 374
Юрьев А.А., 233
Ягодин Д.А., 201

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады.....	5
Устные доклады	
Секция 1. Уравнения состояния, фазовые переходы и критические явления.....	50
Секция 2. Термодинамические свойства. Базы данных.....	136
Секция 3. Экстремальные состояния вещества.....	212
Секция 4. Наноматериалы, наножидкости, межфазные явления.....	237
Секция 5. Транспортные, оптические и радиационные свойства.....	293
Секция 6. Техника теплофизических измерений.....	378
Авторский указатель.....	442

Издательство «Отечество»
420111, Казань, Лево-Булачная, 24

Отпечатано с готового оригинала-макета
в ООО ПК «Астор и Я»
420021, г. Казань, ул. Ахтямова, 4-3
тел. 260-44-40, 212-21-40

Заказ № 358 от 15.09.14 г.
Формат 60x84 1/8. Усл.печ.л.56.
Бумага офсет 80 г. Печать ризографическая.
Тираж 300 экз.