

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 539.25

ПОГРЕШНОСТЬ ЗОНДОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ УДЕЛЬНОГО ТЕПЛОВОГО ПОТОКА В СТРУЯХ ДИССОЦИИРОВАННОГО ГАЗА

Ю.В. Брылкин, Г.Н. Залогин, А.Л. Кусов, Н.Ф. Рудин

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

141070, Московская область, Королёв, ул. Пионерская, 4

maderator@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcasenn/2018.10.178

Аннотация: В сильно диссоциированных ламинарных струях газов (азоте, воздухе, CO_2) основной погрешностью, влияющей на измеряемый тепловой поток, является каталитическая активность поверхности тепловоспринимающего элемента в отношении реакций гетерогенной рекомбинации атомов. Целью данной работы является оценка погрешностей измерения теплового потока, за счёт влияния площади поверхностного слоя на микро- и наноуровне.

Ключевые слова: каталитическая активность, структура поверхности, тепловой поток.

1. Введение

При экспериментальной обработке теплозащитных материалов спускаемых аппаратов в высокоэнтальпийных установках (индукционных и дуговых плазмотронах) важную роль играет диагностика плазменного потока. Определение энтальпии газа, которая является основной характеристикой таких потоков, проводится с использованием калориметрических систем с охлаждаемым тепловоспринимающим элементом (ТВЭ). В диссоциированном газе при замороженных химических реакциях в пограничном слое тепловой поток к гладкой поверхности с конечной каталитичностью определяется формулой Гуларда [1], которую приближенно можно записать в виде:

$$q = \frac{\alpha}{C_p} [H_0 - h_w(K_w)] , \text{ где } h_w = C_p T_w + \frac{h_d}{(1 + Le^{-2/3} Z)} , Z = \frac{K_w \rho_w}{\alpha / C_p} \quad (1)$$

Здесь H_0 – энтальпия торможения газа, α/C_p – коэффициент теплообмена, h_w – энтальпия газа при температуре стенки, ρ_w – плотность газа, T_w – температура стенки, h_d – энтальпия диссоциации, K_w – константа скорости реакции гетерогенной рекомбинации атомов, Le – число Льюиса, Z – число Дамкёлера. Из этой формулы следует, что в пограничном слое с неравновесными (или замороженными) химическими реакциями тепловой поток состоит из двух слагаемых, второе из которых зависит от скорости протекания гетерогенной рекомбинации атомов.

В воздушном потоке с температурой $T_0 = (5...10) \cdot 10^3$ К, отношение $h_d/H_0 \sim 0,4...0,7$, и возможный произвол в величине h_w может стать причиной неверно вычисленного значения H_0 . Избежать этого можно

лишь, исключив влияние h_a на величину теплового потока, т.е. при $Z \gg 1$. Обычно это требование достигается выбором материала (металла) для ТВЭ с максимальным значением K_w [2].

Измерение удельного теплового потока q проводится с помощью калориметрических систем различного типа. Для больших значений тепловых потоков $q > 800$ кВт/м² целесообразно применение систем, принцип работы которых основан на измерении разницы температур воды подводимой к ТВЭ и отводимой от него. В основном, в качестве материала ТВЭ используют металлы (например, медь), имеющие, согласно данным [1], высокую каталитичность поверхности. В работе [3] было показано, что медь не является абсолютно каталитическим материалом. Кроме того в потоке диссоциированного воздуха поверхность меди быстро покрывается пленкой оксидов (CuO или Cu_2O), каталитичность которых меньше, чем у чистого металла [4]. В общем случае величина K_w может вносить дополнительную погрешность в определяемое значение энтальпии газа H_0 , если в проводимых экспериментах условие $Z \gg 1$ не выполняется.

Экспериментальные исследования ламинарного теплообмена, проведенные в [5] в потоках диссоциированного азота и воздуха, показали, что при увеличении шероховатости поверхностного слоя медного сплава (амплитудный параметр шероховатости $R_a \sim 10...100$ мкм), тепловой поток возрастал на 15...20%. В условиях проводимых экспериментов это может быть объяснено только увеличением площади поверхности доступной для гетерогенных химических реакций за счёт увеличения активных центров на единице поверхности [5]. Формула аналитической зависимости скорости реакций от площади поверхности предложена в работе [6].

В настоящей работе определяется истинная площадь поверхности медного ТВЭ, которая возрастает по сравнению с гладкой за счёт шероховатости, с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), что позволяет провести математическое описание площади шероховатых поверхностей с помощью теории фракталов [7].

2. Описание эксперимента

Для оценки погрешностей измерений рассмотрим схему измерений теплового потока в струе диссоциированного газа, генерируемого в ВЧ-плазмотроне [5]. При условии $Z \gg 1$, характерном для высоких значений каталитической активности, возрастание теплового потока за счёт увеличения площади ТВЭ незначительно. В этом случае толщина пограничного слоя на ТВЭ калориметрической системы $\delta \sim 4...6$ мм, что существенно (~ 50 раз) превышает максимальную высоту шероховатости $R_a \sim 100$ мкм.

Для обеспечения однородности температуры в каждый момент времени, а также практически одинакового для всех точек ТВЭ темпа нагрева, необходимо соблюдение условия, при котором критерий Фурье $F_0 \geq 1$. В этом случае, при шероховатости $R_a \sim 100$ мкм, поверхностный слой медного ТВЭ имеет одинаковую температуру и градиент температуры направлен по нормали к поверхности. Поэтому поток тепла вглубь материала определяется площадью поверхности без учёта её шероховатости.

На рис. 1 показана схема эксперимента по определению удельного теплового потока и принципиальное устройство калориметрической системы.

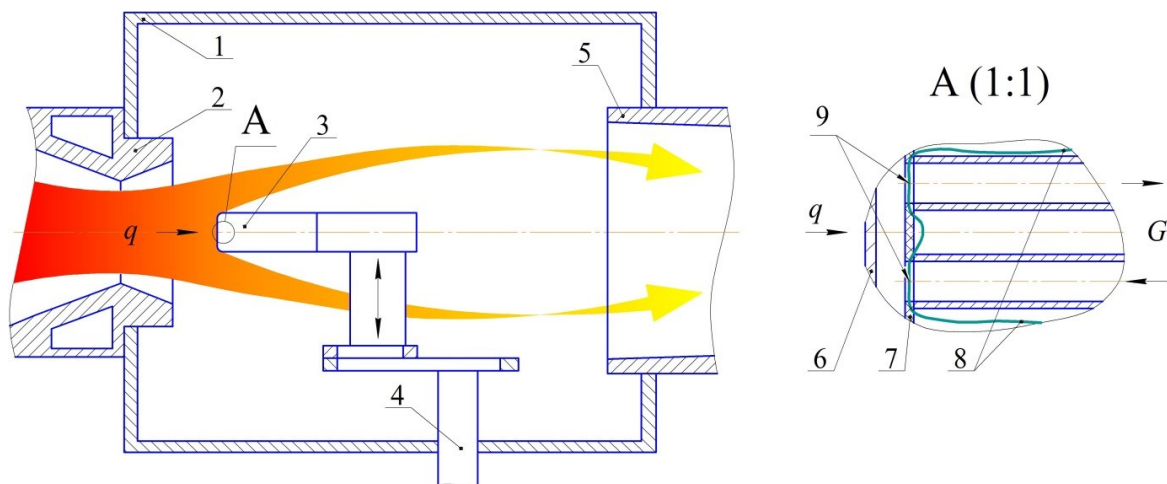


Рис.1. Схема проведения эксперимента с измерением теплового потока (слева) и устройство калориметрической системы (справа): 1 – рабочая часть, 2 – сопло, 3 – калориметрическая система, 4 – механизм перемещения, 5 – диффузор вакуумного тракта, 6 – ТВЭ, 7 – изолятор, 8 – концы термопары, 9 – спай термопары, q – тепловой поток, G – расход воды.

Калориметрическая система находится на расстоянии от 30 мм до 200 мм от среза сопла и вводится в высокоэнтальпийный поток на время $\tau = 4 \dots 10$ с. За такое время устанавливается разница температур подводимой к ТВЭ воды и отводимой от него, составляющая $\delta T = 30 \dots 60$ °С. Рабочий расход воды составляет $G = 5 \dots 50$ г/с. Постоянная времени систем такого типа составляет $\Delta \tau \sim 2 \dots 3$ с. Величина теплового потока подводимого к калориметрической системе определяется по показаниям термопары, измеряющей разность температур воды на входе в ТВЭ и выходе, и рассчитывается по формуле:

$$q = G \cdot C_p \cdot \delta T / S, \text{ [Вт/м}^2\text{]}. \quad (2)$$

Здесь C_p – теплоёмкость воды, S – площадь поверхности медного ТВЭ, G – измеряемый расход воды, δT – измеряемая разность температур воды на входе в ТВЭ и выходе из него.

Систематическая погрешность измерения удельного теплового потока Δq при расчетах по формуле (2) складывается из погрешностей определения величин удельной теплоемкости ΔC_p охлаждающей жидкости, расхода ΔG охлаждающей жидкости, погрешности в измерении разности температур $\Delta \delta T$ воды и погрешности в измерениях площади ΔS ТВЭ. Относительная погрешность $\theta = \Delta q/q$ складывается из следующих погрешностей θ_i измерений по [8]: $\theta_1 = \Delta C_p/C_p = 0,005$, $\theta_2 = \Delta G/G = 0,025$, $\theta_3 = \Delta \delta T/\delta T = 0,005$, $\theta_4 = \Delta S/S = 0,00025$. Таким образом, систематическая относительная погрешность измерений удельного теплового потока с помощью калориметрической системы составляет $\theta = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 + \theta_4^2} = 0,0263$.

Результаты исследования теплообмена на различных металлах и медных сплавах с различной степенью шероховатости поверхности, проведенные в [5], показали существенно больший диапазон изменения теплового потока, чем диапазон, обусловленный систематической погрешностью его измерений. Т.е. различная степень шероховатости поверхности ТВЭ может приводить к погрешности определения теплового потока, существенно превышающую систематическую. Поэтому для правильной интерпретации результатов экспериментов в высокоэнтальпийных потоках диссоциированных газов в установках с ВЧ нагревом газа необходимы исследования структуры поверхности на микро- и нано уровнях. Результатов таких экспериментов, описаны ниже.

3. Методика обработки экспериментальных данных

Как было показано в работах [9-11], структура поверхности меди хорошо описывается фрактальными [7] закономерностями, что даёт возможность оценивать площадь шероховатых поверхностей и предсказать изменение скоростей гетерогенных реакций при увеличении шероховатости поверхности, характеризуемой значением R_a . В [9] получено соотношение площади реальной микроповерхности S к площади её проекции на плоскость S_0 через параметр фрактальной размерности D [7], являющийся эффективным критерием оценки развитости микро- и наноструктуры [12]:

$$S/S_0 = (b/b_0)^{-D+2}. \quad (3)$$

В работе проведено исследование образца медного сплава М1 [13], используемого в калориметрических системах в качестве ТВЭ. Изучение проводилось с использованием СТМ Умка-02-Е в масштабах от 60×60 нм до 6000×6000 нм (см. рис. 2). На каждом масштабе отсек сканировался 6 раз, с уменьшением матрицы узловых точек с 256×256 до 100×100 .

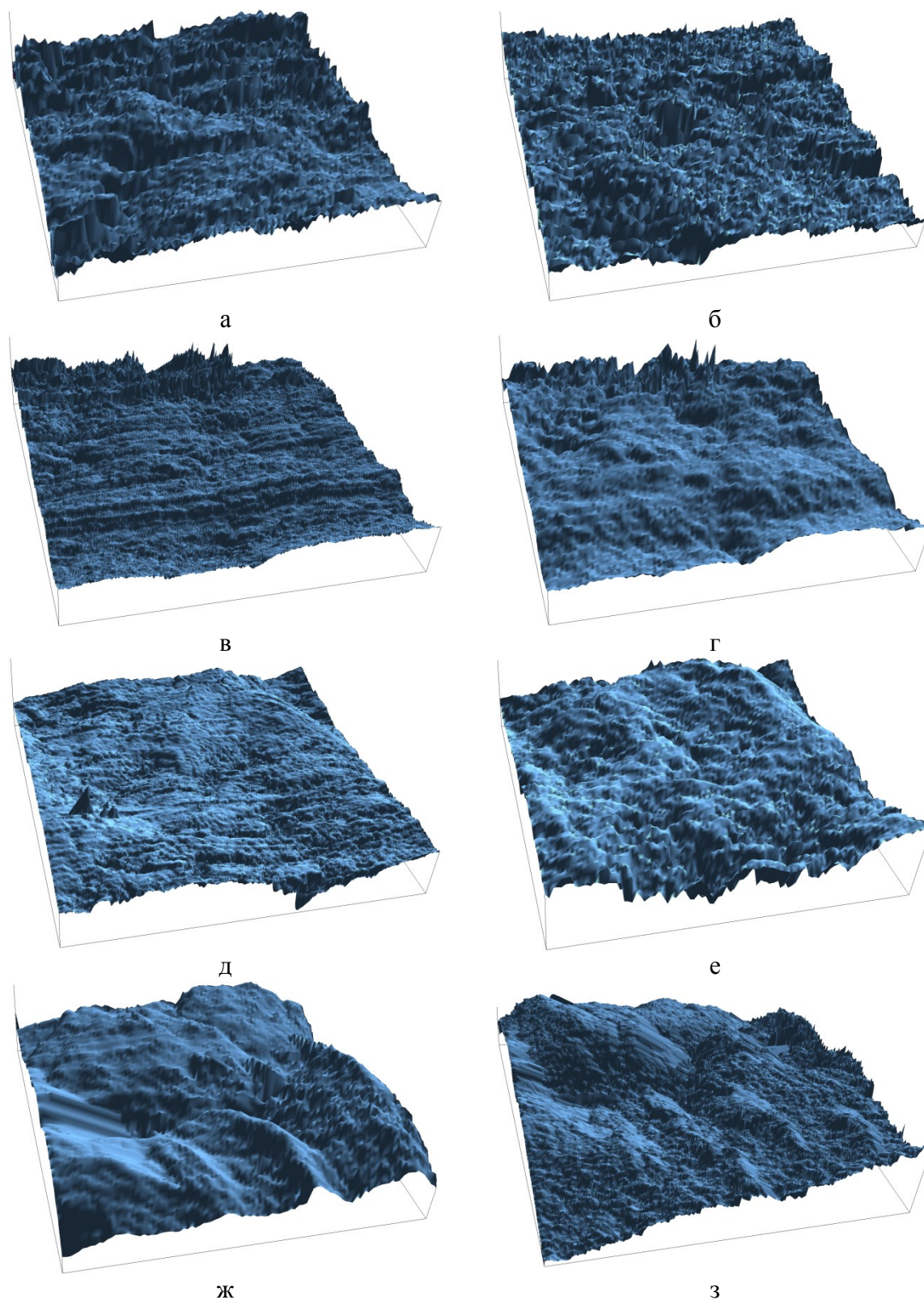


Рис. 2. Объёмная визуализация СТМ-снимков поверхности медного сплава М1 [13], полученные в режиме сканирования с 256×256 (слева) и 100×100 (справа) узловых точек: а-б) 60×60 нм, в-г) 500×500 нм, д-е) 2000×2000 нм, ж-з) 6000×6000 нм.

На рис. 2 представлены четыре масштаба съёмки, однако вычисление фрактальной размерности D проводилось для большего числа масштабов (см. рис. 3).

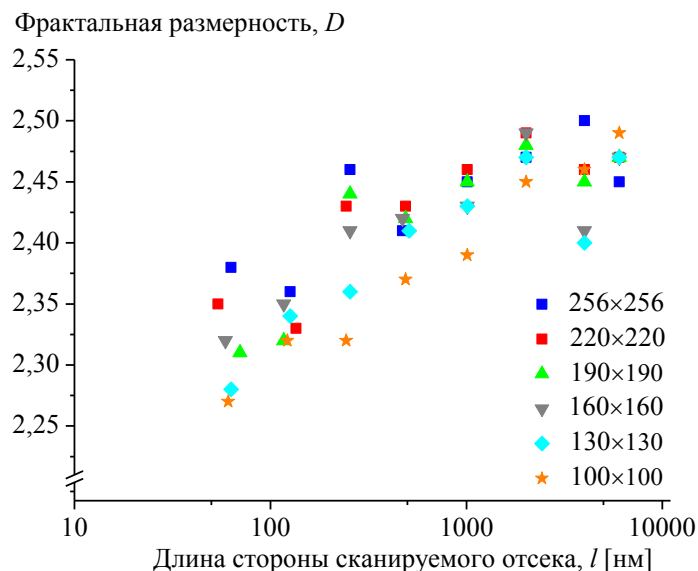


Рис. 3. График зависимости фрактальной размерности D от размеров сканируемого отсека поверхностного слоя.

В работе [9] для медного сплава описывается проблема вычисления фрактальной размерности D при изменении входных параметров СТМ. Авторами высказано предположение, что на вычисляемую фрактальную размерность влияет количество узловых точек, покрывающих сканируемый отсек поверхности, что приводит к снижению значения вычисляемой фрактальной размерности за счёт снижения числа узловых точек. Из графика, представленного на рис. 3, можно сделать вывод, что снижению значения фрактальной размерности больше соответствует уменьшение масштаба съёмки, нежели уменьшение числа узловых точек. Возможно, это является следствием аппаратных возможностей СТМ, когда размеры острия зонда становятся соизмеримы с размером сканируемого отсека. В связи с этим, в дальнейшем планируется провести сравнение значений фрактальных размерностей, вычисленных по снимкам различных микроскопов. В среднем же, по результатам СТМ снимков медного сплава, вычисленная фрактальная размерности D составляет $2,4 \pm 0,1$, что соответствует полученным ранее результатам [5, 13]. Снижение же значения D , продемонстрированное в работе [9], скорее всего связано с физико-химическими свойствами медного сплава, такими как неоднородность или наличие окислов.

Таким образом, при расчёте S/S_0 , воспользовавшись формулой (3), получаем $S/S_0 = (b/b_0)^{-D+2} = (60/6000)^{-2,4+2} \approx 6,3$. С учётом вышесказанного,

получаем, что площадь реальной микроповерхности превышает площадь собственной проекции на плоскость в 6,3 раза.

4. Выводы

Для калориметрических систем, имеющих охлаждаемый тепловоспринимающий элемент, систематическая относительная погрешность измерений удельного теплового потока в высокоэнталийных неравновесных струях значительно меньше погрешности, возникающей за счёт увеличения шероховатости поверхности. Это утверждение справедливо для условий ламинарного пограничного слоя с толщиной существенно превосходящей высотные характеристики шероховатости. Обнаруженный эффект увеличения теплообмена может быть связан только с увеличением скорости гетерогенных химических реакций.

Библиографический список:

1. **Goulard, R.** On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation on heat transfer // *Jet Propulsion*. – 1958. – V. 28. – № 11. – P. 737-745.
2. **Землянский, Б.А.** Конвективный теплообмен летательных аппаратов / Б.А. Землянский, В.В. Лунёв, Г.Н. Залогин и др.; под науч. ред. Б.А. Землянского. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014. – 380 с.
3. **Park, C.** Comparison of enthalpy determination methods for arc-jet facility / C. Park, G.A. Raiche, D.M. Driver, et al. // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. – 2006. – V. 20. – № 4. – P. 672-679.
4. **Driver, D.M.** Side arm reactor study of copper catalysis // D.M. Driver, S. Sepka // 45th AIAA Thermophysics Conference, AIAA AVIATION Forum, Dallas, TX, 22-26 June 2015. – AIAA 2015-2666. – 14 p.
5. **Брылкин, Ю.В.** Экспериментальные исследования влияния структуры поверхности материалов на их каталитическую активность / Ю.В. Брылкин, В.И. Власов, Г.Н. Залогин, А.Л. Кусов, Н.Ф. Рудин // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. – 2015. – Т. 16. – Вып. 3. – 29 с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-3/articles/600/>
6. **Брылкин, Ю.В.** Моделирование структуры рельефа реальных поверхностей на основе фракталов в аэродинамике разреженных газов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // *Космонавтика и ракетостроение*. – 2014. – № 3(76). – С. 22-28.
7. **Мандельброт, Б.** Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – М.-Ижевск, Ижевский институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010. – 656 с.
8. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологические характеристики средств измерений и точностные характеристики средств автоматизации ГСП. Общие методы оценки и контроля: ГОСТ 8.508-84; введ. 01.07.1975.
9. **Брылкин, Ю.В.** Исследование микро- и наноструктуры поверхности медного сплава с использованием теории фракталов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // *Космонавтика и ракетостроение*. – 2016. – №5 (90). – С. 89-95.

10. **Антонов, А.С.** Исследование морфологии рельефа пленок меди на поверхности слюды / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов, К.Б. Подболотов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 19-26.
11. **Антонов, А.С.** Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.
12. **Самсонов, В.М.** Размерность подобия как характеристика рельефа твёрдой поверхности / В.М. Самсонов, И.А. Каплунов, И.В. Талызин, Е.В. Дьякова, Ю.В. Кузнецова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 3. – С. 73-80
13. Листы и полосы медные. Технические условия: ГОСТ 495-77. – Взамен ГОСТ 495-70; введ. 01.01.1978.
14. **Иванов, Г.С.** Фрактальная геометрическая модель микроповерхности / Г.С. Иванов, Ю.В. Брылкин // Геометрия и графика. – 2016. – Т. 4. – №1. – С. 4-11.

References:

1. **Goulard, R.** On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation on heat transfer // Jet Propulsion. – 1958. – V. 28. – № 11. – P. 737-745.
2. **Zemlyanskij, B.A.** Konvektivnyj teploobmen letatel'nyh apparatov / B.A. Zemlyanskij, V.V. Lunyov, G.N. Zalogin i dr.; pod nauch. red. B.A. Zemlyanskogo. – M.: FIZMATLIT, 2014. – 380 p.
3. **Park, C.** Comparison of enthalpy determination methods for arc-jet facility / C. Park, G.A. Raiche, D.M. Driver, et al. // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. – 2006. – V. 20. – № 4. – P. 672-679.
4. **Driver, D.M.** Side arm reactor study of copper catalysis // D.M. Driver, S. Sepka // 45th AIAA Thermophysics Conference, AIAA AVIATION Forum, Dallas, TX, 22-26 June 2015. – AIAA 2015-2666. – 14 p.
5. **Brylkin, Yu.V.** Eksperimental'nye issledovaniya vliyaniya struktury poverhnosti materialov na ih kataliticheskuyu aktivnost' / Yu.V. Brylkin, V.I. Vlasov, G.N. Zalogin, A.L. Kusov, N.F. Rudin // Fiziko-himicheskaya kinetika v gazovoj dinamike. – 2015. – Т. 16. – I. 3. – 29 p. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-3/articles/600/>
6. **Brylkin, Yu.V.** Modelirovanie struktury rel'efa real'nyh poverhnostej na osnove fraktalov v aerodinamike razrezhennyh gazov / Yu.V. Brylkin, A.L. Kusov // Kosmonavtika i raketostroenie. – 2014. – no. 3(76). – P. 22-28.
7. **Mandelbrot, B.** Fraktal'naya geometriya prirody / B. Mandelbrot. – M.-Izhevsk, Izhevskij institut komp'yuternyh issledovaniy, NIC «Regulyarnaya i haoticheskaya dinamika», 2010. – 656 p.
8. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenij. Metrologicheskie karakteristiki sredstv izmerenij i tochnostnye karakteristiki sredstv avtomatizacii GSP. Obshchie metody ocenki i kontrolya: GOST 8.508-84; vved. 01.07.1975.
9. **Brylkin, Yu.V.** Issledovanie mikro- i nanostruktury poverhnosti mednogo splava s ispol'zovaniem teorii fraktalov / Yu.V. Brylkin, A.L. Kusov // Kosmonavtika i raketostroenie. – 2016. – no. 5 (90). – P. 89-95.
10. **Antonov, A.S.** Issledovanie morfologii rel'efa plenok medi na poverhnosti slyudy / A.S. Antonov, N.Yu. Sdobnyakov, D.V. Ivanov, K.B. Podbolotov // Fiziko-himicheskije

- aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 19-26.
11. **Antonov, A.S.** Issledovanie fraktal'nyh svoystv nanorazmernykh plenok zolota, srebra i medi: atomno-silovaya i tunnel'naya mikroskopiya / A.S. Antonov, N.Yu. Sdobnyakov, D.V. Ivanov i dr. // Himicheskaya fizika i mezoskopiya. – 2017. – V. 19. – I. 3. – P. 473-486.
12. **Samsonov, V.M.** Razmernost' podobiya kak harakteristika rel'efa tvyordoj poverhnosti / V.M. Samsonov, I.A. Kaplunov, I.V. Talyzin, E.V. D'yakova, Yu.V. Kuznecova // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya. – 2017. – no. 3. – P. 73-80
13. Listy i polosy mednye. Tekhnicheskie usloviya: GOST 495-77. – Vzamen GOST 495-70; vved. 01.01.1978.
14. **Ivanov, G.S.** Fraktal'naya geometricheskaya model' mikropoverhnosti / G.S. Ivanov, Yu.V. Brylkin // Geometriya i grafika. – 2016. – V. 4. – no. 1. – P. 4-11.

THE ERROR IN PROBE MEASUREMENTS OF HEAT FLUX DISSOCIATED GAS STREAMS

Yu.V. Brylkin, G.N. Zalogin, A.L. Kusov, N.F. Rudin
Central Research Institute of Mechanical Engineering

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.178

Abstract: The main error in strongly dissociated laminar gas jets (nitrogen, air, CO_2) affecting the measured heat flux is the surface catalytic activity of the heat-receiving element with respect to the reactions of the heterogeneous recombination of atoms. The purpose of this work is to estimate the heat flux measurement errors due to the influence of the surface layer area on the micro-and nanoscale.

Keywords: catalytic activity, surface structure, heat flux.

Брылкин Юрий Владимирович – к.т.н., инженер I категории ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

Рудин Николай Фёдорович – к.ф.-м.н., заместитель начальника отдела ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

Залогин Георгий Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

Кусов Андрей Леонидович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

Yury V. Brylkin – Ph. D., 1st Category Engineer, Central Research Institute of Mechanical Engineering

Nickolay F. Rudin – Ph. D., Deputy Head of Department, Central Research Institute of Mechanical Engineering

Georgy N. Zalogin – Dr. Sc. in Engineering, Chief Researcher, Central Research Institute of Mechanical Engineering

Andrey L. Kusov – Ph. D., Senior Researcher, Central Research Institute of Mechanical Engineering