

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СТЕРЛИТАМАКСКИЙ ФИЛИАЛ
БАШКИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**

*Сборник трудов
Всероссийской научно-практической конференции*

13 – 15 сентября 2018 г.

Том I

Стерлитамак – 2018

УДК 538.9
ББК 22.3
Ф50

Редакционная коллегия:

д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой общей и теоретической физики

О.В. Ахметова (*отв. редактор*);

д-р физ.-мат. наук, профессор **Н.Н. Биккулова**;

д-р техн. наук, профессор **А.Л. Галиев**;

д-р техн. наук, профессор **А.И. Филиппов**;

канд. физ.-мат. наук, доцент **М.А. Зеленова**;

Физика конденсированного состояния и ее приложения:
Ф50 сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции (г. Стерлитамак, 13 – 15 сентября 2018 г.) Т. I/ отв. ред. О.В. Ахметова. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – 268 с.

ISBN 978-5-7477-4712-8

В сборнике публикуются труды участников, тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Физика конденсированного состояния и ее приложения», состоявшейся 13 – 15 сентября 2018 г. в Стерлитамакском филиале БашГУ. Представленные материалы характеризуют современное состояние и актуальные проблемы физики конденсированного состояния.

Сборник адресован преподавателям, аспирантам и студентам, обучающимся на технических, естественнонаучных, физико-математических факультетах.

УДК 538.9
ББК 22.3

ISBN978-5-7477-4712-8

© БашГУ, 2018

© Стерлитамакский филиал
БашГУ, 2018

ОРГКОМИТЕТ

Шабаров А.Б., заслуженный деятель науки РФ, Академик РАЕН, действительный член МАН ВШ и ГАК, д.т.н., профессор – председатель оргкомитета (Тюмень);
Ковальский А.А., директор СФ БашГУ, к.ф.-м.н. – сопредседатель оргкомитета (Стерлитамак);
Ахметова О.В., зав. каф. ОиТФ СФ БашГУ, д.ф.-м.н. – сопредседатель оргкомитета (Стерлитамак);
Филиппов А.И., д.т.н., профессор СФ БашГУ – зам. председателя оргкомитета (Стерлитамак);
Михайлов П.Н., зав. каф. АГиМОМ, СФ БашГУ, д.ф.-м.н., профессор (Стерлитамак);
Девяткин Е.М., к.ф.-м.н., доцент кафедры ОиТФ СФ БашГУ(Стерлитамак);
Потапов А.А., к.ф.-м.н., доцент СФ БашГУ (Стерлитамак);
Ягафарова З.А., к.ф.-м.н., доцент СФ БашГУ (Стерлитамак);
Кутушева Р.М., к.ф.-м.н., доцент СФ БашГУ (Стерлитамак);
Зеленова М.А., к.ф.-м.н., доцент СФ БашГУ (Стерлитамак);
Иванов Д.В., к.ф.-м.н., доцент филиала УГАТУ (Ишимбай);
Шишкин Ф.Т., к.п.н., доцент СФ БашГУ (Стерлитамак);
Миколайчук Н.П., к.ф.-м.н., доцент СФ БашГУ(Стерлитамак).

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Самхарадзе Т.Г., директор издательства «Научтехлитиздат», д.т.н., проф. – председатель программного комитета (Москва);

Галиев А.Л., д.т.н., профессор СФ БашГУ – зам. председателя программного комитета (Стерлитамак);

Гаязов А.С., президент академии наук Республики Башкортостан, академик АН РБ, д.п.н., профессор (Уфа);

Сабитов К.Б., член-корреспондент АН РБ, д.ф.-м.н., профессор (Стерлитамак);

Куликов В.И., глава администрации городского округа город Стерлитамак (Стерлитамак);

Миловзоров Г.В., д.т.н., профессор кафедры ТДУ, ИжГТУ имени М.Т. Калашникова (Ижевск);

Хасанов М.М., ген. директор «Газпромнефть НТЦ», д.т.н., проф. (Санкт-Петербург);

Титов А.Н., вед. научн. сотр. лаб. Нанокompозитных мультиферроиков, ФГБУН ИФМ УрО РАН, д.ф.-м.н. (Екатеринбург);

Титова С.Г., зав. лаб. Статики и кинетики процессов, ИМЕТ, УрО РАН, д.ф.-м.н. (Екатеринбург);

Биккулова Н.Н., проф. СФ БашГУ, д.ф.-м.н. (Стерлитамак);

Кризский В.Н., зам. директора по НР, д.ф.-м.н., профессор СФ БашГУ (Стерлитамак);

Сыров И.А., зам. директора по УР, д.филол.н., профессор СФ БашГУ (Стерлитамак);

Kamal Kanti Nandi, профессор математики, Северо-Бенгальский университет (Индия);

Нестеров В.Н., заместитель генерального директора по науке – начальник НТЦ ОАО «Самарский электромеханический завод», д.т.н., проф. (Самара);

Якшибаев Р.А., д.ф.-м.н., профессор, директор ФТИ БашГУ (Уфа);

Балапанов М.Х., зав. каф. ОФ БашГУ, д.ф.-м.н., профессор (Уфа);

Альмухаметов Р.Ф., д.ф.-м.н., профессор кафедры ОФ БашГУ (Уфа);

Панфилов П.Е., д.ф.-м.н., профессор кафедры ФКС ИЕН УрФУ (Екатеринбург);

Баранов Н.В., зав. каф. ФКСиНС, УрФУ, д.ф.-м.н., профессор (Екатеринбург);

Хайруллин М.Х., зав. лабораторией ИММ КазНЦ РАН, д.т.н. (Казань);

Арипов Х.К., ТУИТ, проф. каф. «Электроника и радиотехника», д.ф.-м.н. (Ташкент);

Павлюкевич Н.В., член корр. Нац. Академии Беларуси, д.ф.-м.н.(Минск);

Мустафина С.А., декан ФМиИТ СФ БашГУ, д.ф.-м.н., профессор (Стерлитамак);

Мунасыпов И.М., декан ЕНФ, к.ф.-м.н., доцент, СФ БашГУ (Стерлитамак);

Коровин В.М., главный геофизик ОАО «Башнефтегеофизика», д.т.н., с.н.с. (Уфа).

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

РФФИ (проект № Г 18-02-20107)

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ «МЕХАНИКА СПЛОШНЫХ СРЕД».....	11
<i>Ахметов Ш.Р., Зеленова М.А.</i>	
Графическое представление температурных полей в скважине на основе численного обращения изегера.....	11
<i>Белова С.В., Дударева О.В., Чиглинцева А.С.</i>	
Задача о вытеснении газа из гидратного массива.....	15
<i>Валеев Р.Н., Зеленова М.А.</i>	
Численный анализ температурного поля нефтяного потока в вертикальной нагнетательной скважине	17
<i>Гусейнзаде С.О.</i>	
К моделированию течения несжимаемой жидкости в трубопроводе	22
<i>Зеленова М.А., Лазарев Ю.М.</i>	
Задача о тепловом воздействии на нефтеносный пласт с вертикальной неоднородностью.....	29
<i>Зеленова М.А., Ремеева А.Н.</i>	
Модельная задача о прогреве нефтегазового пласта в нестационарном, квазистационарном и стационарном случае	35
<i>Идрисова Г.Н., Зеленова М.А.</i>	
Квазистационарное температурное поле трехслойного пласта с вертикальной неоднородностью	40
<i>Морозов П.Е.</i>	
Аналитическая модель процесса парогравитационного дренирования	45
<i>Родионов А.С., Фархутдинов Р.И., Хусаинов И.Р.</i>	
Учет геометрии сечения скважины при моделировании температурного поля в потоке нефти	54
<i>Тахиров Ж.О.</i>	
Нелинейная задача со свободной границей в материалах сторма	58
<i>Филиппов А.И., Ахметова О.В., Ковальский А.А., Кабиров И.Ф.</i>	
Температурное поле нефтегазового пласта после прекращения фильтрации тепловыделяющего раствора.....	61

<i>Филиппов А.И., Ковальский А.А., Кабиров И.Ф.</i>	
Поле пористости карбонатного пласта на этапе выдержки при циклическом кислотном воздействии.....	67
<i>Филиппов А.И., Михайлов П.Н., Филиппов И.М.</i>	
Применение асимптотических решений для определения объемов перетоков в неоднородном пласте	73
<i>Хакимов А.Г.</i>	
Взаимодействие неустойчивостей трубопровода на скользящих опорах	75
<i>Хайруллин М.Х., Бадертдинова Е.Р.</i>	
Гидродинамические и термодинамические исследования скважин и пластов.....	84
<i>Хайруллина А.К., Зеленова М.А.</i>	
Свойство асимптотического остаточного члена нулевого приближения решения задачи о тепловом воздействии в трехслойном пласте с вертикальной неоднородностью в отсутствии конвекции ...	89
<i>Хусаинов И.Г.</i>	
Исследование динамики релаксации давления в сферической полости после опрессовки	94
<i>Хусаинов И.Г.</i>	
Нагрев пористой среды воздействием акустического поля.....	99
<i>Шакирьянов М.М.</i>	
Пространственные колебания трубопровода в сплошной среде при действии внутреннего ударного давления	103
<i>Эргашев Т.Г.</i>	
Потенциалы двойного слоя для многомерного двусесимметрического уравнения гельмгольца	106
СЕКЦИЯ «МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ»	116
<i>Аксенов Д.А., Фаизова С.Н., Дудник Е.А., Фаизов И.А.</i>	
Структурно-фазовые превращения в хромоциркониевой бронзе при интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением	116

<i>Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В., Нигматуллина Г.Р.</i>	
Динамика решетки суперионных проводников Cu_2Se и Ag_2Te	120
<i>Ермилов Н.В., Биккулова Н.Н.</i>	
Система поддержки принятия решений для нефтегазодобывающего предприятия	124
<i>Ефремов В.П., Закаилова Е.И.</i>	
Изучение термической устойчивости детонационных нано и микроалмазов	134
<i>Иванов А.В., Рябов В.В., Корчемкина Н.В., Пайвин А.С.</i>	
Электропроводность натриеворотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды Sm, Eu и Er, Tm	142
<i>Иванов А.В., Рябов В.В., Корчемкина Н.В., Пайвина А.С., Хохряков А.А.</i>	
Вязкость натриеворотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды Sm, Eu и Er, Tm	148
<i>Корчемкина Н.В., Ченцов В.П., Рябов В.В., Иванов А.В.</i>	
Плотность и поверхностное натяжение натриеворотных расплавов, содержащих оксиды Ln_2O_3 (Ln = Er, Tm, Yb, Lu).....	153
<i>Максимова М.А., Канунникова О.М., Аксенова В.В., Суслов А.А., Печина Е.А., Ладынов В.И.</i>	
Влияние деформационных воздействий на состав и структуру азотсодержащих гетероциклических молекулярных кристаллов ...	157
<i>Пайвин А.С., Хохряков А.А., Рябов В.В., Самойлова М.А.</i>	
Электронные спектры натриеворотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды Er и Tm	164
<i>Протопопов Е.А.</i>	
Корреляция характеристик обобщенных компонент межатомной связи с механическими свойствами низколегированных сталей при твердорастворном упрочнении.....	170
<i>Титов А.Н., Шкварин А.С., Титов А.А., Шкварина Е.Г., Меренцов А.И., Суслов Е.А.</i>	
Термодинамика интеркалатных соединений дихалькогенидов титана.....	179

<i>Титова С.Г., Лукоянов А.В., Пряничников С.В., Черепанова Л.А.</i> Сжатие медь-кислородных пирамид в купратах и локализация носителей заряда.....	182
<i>Фатыхов Л.М., Фатыхов М.А., Бакирова Д.И.</i> Исследования диэлектрических свойств асфальтосмолопарафиновых веществ	186
<i>Фатыхов Л.М., Фатыхов М.А., Вдовкина А.С.</i> Исследования плавления асфальтосмолопарафиновых веществ	191
<i>Фатыхов М.А., Бадретдинова Р.Р.</i> Моделирование процесса формирования недиссипативных структур в смектических жидких кристаллах в наклонных электрических полях	196
<i>Фатыхов М.А., Сатукова Н.М.</i> Микроструктурные изменения эмульсий в сверхвысокочастотных электромагнитных полях	200
<i>Хайретдинов Д.Ф., Ягафарова З.А., Исмаилова А.Г.</i> Использование методов РСА при определении структуры лекарственных препаратов	205
СЕКЦИЯ «ФИЗИКА СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ»	209
<i>Байзитов С.И., Ягафарова З.А.</i> Исследование фазовых переходов в дихалькогенде циркония интеркалированного серебром	209
<i>Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В., Нигматуллина Г.Р.</i> Динамика решетки суперионных проводников Cu_2Se и Ag_2Te	212
<i>Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В., Нигматуллина Г.Р.</i> Рентгеноструктурный анализ твердого раствора $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$	216
<i>Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В., Нигматуллина Г.Р.</i> Электронная термо-эдс твердого раствора $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$	218
<i>Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В., Нигматуллина Г.Р.</i> Электрофизические свойства твердого раствора $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$	221

<i>Дудник Е.А.</i>	
Моделирование образования, роста и миграции сверхструктурных дефектов как единой системы	223
<i>Дудник Е.А.</i>	
Моделирование процесса доменно-граничного упрочнения в твердых растворах вблизи сверхструктурных дефектов при температуре ниже температуры фазового перехода порядок-беспорядок.....	228
<i>Дудник Е.А., Биккулова Н.Н.</i>	
Моделирование структурно-фазовых превращений в селениде меди	233
<i>Дудник Е.А., Фаизова С.Н., Биккулова Н.Н., Аксенов Д.А.</i>	
Моделирование диаграммы равновесных состояний в системе медь-цирконий	237
<i>Ефремов В.П.</i>	
Экспериментальные методы изучения объемного разрушения материалов оптических световодов при интенсивном энерговыделении	242
<i>Курбангулов А.Р.</i>	
Кристаллическая структура и термоэлектрические свойства теллурида меди нестехиометрического состава $Cu_{1.8}Te$	250
<i>Кутушева Р.М.</i>	
Структура и электрофизические свойства твердых растворов $CuCr_{1-x}M_xX_2$ ($M = Ti, V; X = S, Se$).....	254
<i>Удинцева М.С., Месилов В.В., Галахов В.Р.</i>	
Валентные и спиновые состояния ионов кобальта в кобальтитах $GdBaCo_2O_{5.5}$ и $EuBaCo_2O_{5.5}$, подвергнутых интенсивным внешним воздействиям: рентгеноспектральные исследования	257
<i>Ягафарова З.А., Хайбуллина А.А., Петров А.С.</i>	
Исследование термодинамических параметров интеркалатных материалов	262

Секция «Механика сплошных сред»

УДК 550.3

Ахметов Ш.Р., Зеленова М.А.

ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В СКВАЖИНЕ НА ОСНОВЕ ЧИСЛЕННОГО ОБРАЩЕНИЯ ИЗЕГЕРА

Проведен анализ температурного поля в вертикальной скважине в случае отбора жидкости из нефтенасыщенного пласта. Кривые построены на основе решения задачи сопряжения, полученного в пространстве интегральных преобразований Лапласа – Карсона методом формального асимптотического параметра. Обратный переход осуществлен при помощи численного обращения основанного на алгоритме ден Изегера. Произведено сопоставление численной инверсии преобразования Лапласа - Карсона с аналитическими кривыми асимптотики малых времен. Показано, что кривые, полученные на основе асимптотических выражений, хорошо согласуются результатами численной инверсии.

Ключевые слова: температурное поле, преобразование Лапласа – Карсона, алгоритмы численного обращения, метод ден Изегера.

Akhmetov Sh.R., Zelenova M.A.

GRAPHIC REPRESENTATION OF TEMPERATURE FIELDS IN THE WELL BASED ON THE NUMBER OF IZEGERA

The analysis of the temperature field in a vertical well in the case of fluid extraction from an oil-saturated reservoir is carried out. The curves are constructed on the basis of the solution of the conjugation problem obtained in the space of integral Laplace - Carson transforms by the formal asymptotic parameter method. The inverse transition is realized by numerical inversion based on the algorithm of the den Iseger. A

comparison is made between the numerical inversion of the Carson Laplace transform and the analytic curves of the asymptotics of small times. It is shown that the curves obtained on the basis of asymptotic expressions are in good agreement with the results of numerical inversion.

Keywords: temperature field, Laplace - Carson transform, algorithms of numerical inversion, the method of den Iseger.

Расчет температурных полей нефтедобывающих скважин долгое время остается актуальной задачей теплофизики. Многими авторами были предприняты попытки построения численных и аналитических решений данной задачи [1 – 3].

Учет всех физических процессов, протекающих в скважине, приводит к возникновению переменных коэффициентов и граничных условий IV рода, что значительно усложняет поиск решения. Профессором А.И. Филипповым и его учениками был разработан уникальный метод формального асимптотического параметра, который позволяет получать аналитические выражения для полей температур в скважине и окружающем массиве. Следует отметить, что решение задачи с использованием данного метода строится в пространстве изображений Лапласа - Карсона. Недостатком метода является то, что не всегда удается найти оригиналы полученного решения. С использованием Гауссовских квадратур Ден Изегером удалось разработать алгоритм численного обращения функции из пространства изображений Лапласа в оригиналы [4].

Постановка и решение задачи о переносе тепла потоком жидкости в стволе скважины и окружающих породах при отборе приведены в работе [5], где в цилиндрической системе координат, ось z_d которой направлена вверх по оси скважины, найдено решение задачи в пространстве изображений Лапласа - Карсона. Оригинал полученного решения построен только для асимптотики малых времен [5 - 6]. В данной работе, основываясь на алгоритм ден Изегера [4], удалось получить графическое представление полей температур найденных в [6] во всем интервале исследования.

На рис. 1, а, б приведены результаты расчетов установления температуры $T^* = (T(z, Fo) - T(0, 0)) / (T(D, 0) - T(0, 0))$ в стволе скважины после начала отбора. Параметры скважины и окружающих горных пород предполагаются неизменными с глубиной от верхней

точки рассматриваемого интервала $z = z_d/D = 0$ до места поглощения $z = z_d/D = 1$.

При больших временах $Fo \rightarrow \infty$ распределение температуры приближается к вертикальной линии $T^* = 0$, т.е. температура вдоль ствола скважины становится равной температуре закачиваемой жидкости, а градиент температуры приближается к нулю.

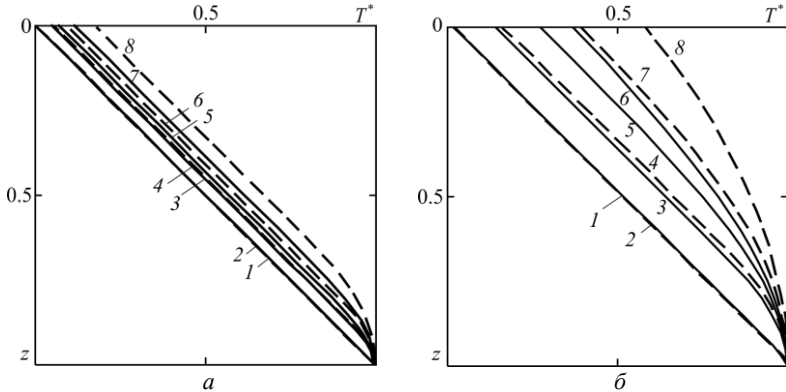


Рис. 1. Распределение температуры при отборе: *a* – $Pe v = 0.1$, $\chi = 0.5$, $1 - Fo = 0$, $2 - 1$, $3 - 2$, $4 - 5$; *b* – $Pe v = 1$, $\chi = 1.7$, $1 - Fo = 0$, $2 - 0.5$, $3 - 2$, $4 - 5$. $Fo = a_{1r}\tau/r_0^2$ - число Фурье. $Pe = v_0 r_0/a_{1r}$ - число Пекле

Отметим, что в условиях компрессорного возбуждения притока такие условия как $Fo > 1$ практически не реализуются. Более приемлемыми являются расчеты при $Fo < 1$. В этом случае температурное поле определяется сдвигом фонового распределения за исключением интервала глубин в непосредственной близости к устью скважины.

Наличие других поглощающих интервалов, изменение диаметра ствола скважины и теплофизических характеристик окружающих скважину пород приводит к изменению распределения температуры вдоль ствола скважины.

Из рисунка также видно, что при малых дебитах из пласта $Pe v = 0.1$ наблюдается зона в удаленных от кровли отдающего пласта интервалах $z > 0.3$, где распределение температуры почти линейное с наклоном, равным среднему геотермическому градиенту. Вблизи кровли отдающего интервала градиент температуры

уменьшается. Однако это справедливо только при отсутствии аномалий баротермического эффекта в пласте [7].

Численное обращение интегрального преобразования Лапласа – Карсона хорошо согласуется с кривыми, полученными в работе [6]. Это подтверждает достоверность теории, разработанной ранее, и позволяет оценить область применения асимптотики малых времен. В отличие от аналитических выражений, которые удалось построить лишь для предельных случаев времени, численное обращение лишено этого недостатка. Однако, численные обращения требуют подбора большого числа параметров, которые могут изменяться в зависимости от области исследования. Сопоставление численной инверсии с асимптотикой малых времен позволяет осуществить коррекцию и грамотный подбор фиксируемых параметров. Таким образом, численное обращение представляет особую ценность не как самостоятельный аппарат при построении графиков, а в совокупности с аналитическими выражениями предельных случаев, и не может полностью заменить аналитические выражения.

Библиографический список

1. Логинов В.С., В.Г. Милютин. Температурные поля в скважине при выключенной циркуляции промывочной жидкости // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2017. - № 5. - С. 75 - 80.
2. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Родионов А.С.. Температурные поля ламинарных и турбулентных потоков жидкости в скважинах. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2013. – 122 с.
3. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Анализ температурного поля нефтяного потока в вертикальной скважине // Современные проблемы науки и образования в техническом вузе: материалы II международной научно-практической конференции. - 2015. - С. 67 - 71.
4. Den Iseger P. Numerical transform inversion using Gaussian quadrature // Probability in the in Engineering and Informational Sciences. - 2006. - № 20. - P. 1 - 44.
5. Филиппов А.И., Михайлов П.Н., Ахметова О.В., Горюнова М.А. Анализ температурного поля цилиндрического потока на основе «в среднем точного» решения // Прикладная механика и техническая физика. - 2010. - Т. 51. - № 3 (301). - С. 84 - 93.
6. Горюнова М.А. Теоретическое исследование температурных полей в стволе действующей скважины: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. - Стерлитамак, 2009. - 153 с.
7. Filippov A.I., Devyatkin E.M. Barothermal effect in a gas-bearing stratum // High Temperature. - 2001. - Т. 39. - № 2. - С. 255 - 263.

Сведения об авторах

Ахметов Шамиль Рамилович, магистр 2 года обучения. Email: alienme@yandex.ru

Зеленова Марина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: marina_ag@inbox.ru

УДК 532.546:533.1:519.622

**Белова С.В., Дударева О.В., Чиглинцева А.С.
ЗАДАЧА О ВЫТЕСНЕНИИ ГАЗА ИЗ ГИДРАТНОГО
МАССИВА**

Построена математическая модель процесса вытеснения метана из газогидратного массива жидким диоксидом углерода. Процесс вытеснения метана жидкой двуокисью углерода происходит в области стабильного существования гидратов метана и диоксида углерода при отрицательной температуре. Построены автомодельные решения, описывающие распределения температуры и давления в массиве.

Ключевые слова: гидрат, процесс замещения, инжекция диоксида углерода.

**Belova S.V., Dudareva O.V., Chiglintseva A.S.
THE PROBLEM OF EXPELLING GAS FROM A HYDRATE
MASSIF**

A mathematical model of the process of displacement of methane from the gas hydrate massif by liquid carbon dioxide is constructed. The process of displacement of methane by liquid carbon dioxide occurs in the region of stable existence of methane and carbon dioxide hydrates at a negative temperature. Self-similar solutions describing the temperature and pressure distributions in the array are constructed.

Keywords: hydrate, substitution process, carbon dioxide injection, half-division method.

В последнее время большой интерес представляет процесс извлечения метана из газогидратных залежей, в связи с их высокой энергоемкостью, а также с возможностями хранения и удобной транспортировки. Известно, что большие объемы газа метана

законсервированы в виде гидратов и находятся в зонах вечной мерзлоты и в глубинах мирового океана. В связи с этим актуальными становятся задачи вытеснения газа метана из гидратов при отрицательных температурах. Наиболее перспективной является технология замещения метана жидким диоксидом углерода. Такая технология позволила бы одновременно добывать метан и утилизировать углекислоту. Экспериментальные работы по изучению замещения метана жидким диоксидом углерода в газогидратном массиве описаны в работе [1]. Математическая модель замещения метана двуокисью углерода при положительных температурах рассмотрена в работе [2]. Модель образования газогидрата метана в слое снега при отрицательных температурах рассмотрена в работе [3].

Рассмотрим горизонтальный массив, в начальный момент времени, насыщенный гидратом и газом метана при отрицательных температурах и давлении соответствующих условиям стабильности существования метана и его газогидрата. Нагнетание жидкого диоксида углерода происходит при температуре и давлении, соответствующих условиям стабильности существования жидкой двуокиси углерода и ее газогидрата. Процесс замещения происходит на подвижной фронтальной поверхности, разделяющей массив на две области. В ближней области массив насыщен двуокисью углерода и его гидратом, а в дальней – газом и гидратом метана.

Для теоретического описания процесса система основных уравнении состоит из уравнения сохранения масс и энергии, линейного закона Дарси, уравнения состояния для газовой и жидкой фазы, а так же условия баланса массы и тепла на границе между областями. Получена система уравнений в автомодельных переменных, описывающая распределения температуры и давления в массиве в каждой из областей.

Проведена оценка влияния исходных параметров закачиваемой двуокиси углерода на распределение полей давления и температуры массива. Выявлено, что с увеличением значений давления нагнетаемого диоксида углерода в газогидратный массив увеличивается протяженность области, насыщенной гидратом углекислого газа. Показано, что при нагнетании холодной двуокиси углерода распределение температуры будет расти до начального значения температуры массива.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-20001)

Библиографический список

1. Falenty A., Qin J., Salamatin A.N., Yang L., Kuhs W.F. Fluid Composition and kinetics of the in situ replacement in CH₄-CO₂ hydrate system. // J.Phys. Chem. - 2016. - Vol.120. - No.48. - pp.27159 - 27172.
2. Шагапов В.Ш., Хасанов М.К. Режимы восстановления метана из газогидрата при инъекции «теплого» диоксида углерода в пористую среду // ТВТ. - 2017. - Т.55. - №5. - С.753 - 761.
3. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Белова С.В. Математическое моделирование нагнетания гидратообразующего газа в снежный массив, насыщенный тем же газом // Труды Института механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН. - 2016. - Т. 11, - № 2. - С. 233 – 239.

Сведения об авторах

Белова Светлана Владимировна, преподаватель колледжа Бирского филиала Башкирского государственного университета.
Email: svetlanav.86@mail.ru

Дударева Ольга Владимировна, кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры информатики и экономики Бирского филиала Башкирского государственного университета. Email: BelovaOlgaV@mail.ru

Чиглинцева Ангелина Сергеевна, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории механики многофазных систем Института механики им. Р.Р. Мавлютова УФИЦ РАН.
Email: changelina@rambler.ru

УДК 550.3

Валеев Р.Н., Зеленова М.А.

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ НЕФТЯНОГО ПОТОКА В ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАГНЕТАТЕЛЬНОЙ СКВАЖИНЕ

Представлен анализ температурного поля в вертикальной нагнетательной скважине в случае ламинарного профиля скорости течения флюида и постоянных вертикальных градиентах температуры на основе численной инверсии преобразования Лапласа – Карсона. Кривые построены на основе аналитических выражений, полученных методом формального асимптотического параметра в

пространстве изображений Лапласа – Карсона. Переход в пространство оригиналов осуществлен методом численного обращения ден Изегера. Приведено сопоставление полученных кривых с аналитическими зависимостями в малых и больших временах.

Ключевые слова: температурное поле, преобразование Лапласа – Карсона, алгоритмы численного обращения, метод ден Изегера.

Valeev R.N., Zelenova M.A.

NUMERICAL ANALYSIS OF THE TEMPERATURE FIELD OF THE OIL FLOW IN THE VERTICAL EXTINGUISHING WELL

The analysis of the temperature field in a vertical injection well in the case of a laminar flow velocity profile and constant vertical temperature gradients based on the numerical inversion of the Laplace - Carson transform is presented. The curves are constructed on the basis of analytical expressions obtained by the formal asymptotic parameter in the Laplace - Carson image space. The transition to the space of originals is carried out by the numerical method of den Iseger. A comparison of the obtained curves with analytical dependences in small and large times is given.

Keywords: temperature field, the Laplace - Carson transform, algorithms of numerical inversion, the method of den Iseger.

Одной из важных задач при диагностике действующей скважины является моделирование температурных полей в трубе и окружающем её массиве [1 – 2]. Отыскание аналитических решений исследуемой задачи в точной постановке сопряжено со значительными трудностями, но при некоторых допущениях исходная задача может быть заменена более простой. В работе [3] построена модель температурного поля в вертикальной скважине в случае выровненного профиля скорости течения флюида и постоянных вертикальных градиентах температуры, что соответствует случаю малого дебита и высоковязкой нефти. Недостатком работы [3] является то, что решения задачи найдены в пространстве изображений Лапласа - Карсона, а обратный переход осуществлен только для асимптотики малых и больших времен.

В [4] установлено, что метод ден Изегера может инвертировать лапласовские преобразования функций с неоднородностями и особенностями, и результаты имеют более высокую точность, чем в

случае других методов обращения. В данной работе дан анализ среднего по сечению трубы температурного поля в скважине на основе аналитических выражений, полученных в работе [3], и методе численного обращения ден Изегера, описанного в [5].

Для расчета размерных кривых использованы следующие значения параметров скважины: $D = 2000$ м, $r_0 = 0.1$ м; наполняющего флюида: нефть $\lambda_n = 0.15$ Вт/(м·К), $\eta_n = 0.0137$ К/атм, $c_n = 2000$ Дж/(К·кг), $\rho_n = 800$ кг/м³; вода $\lambda_b = 0.6$ Вт/(м·К), $\eta_b = 0.0015$ К/атм, $c_b = 4100$ Дж/(К·кг), $\rho_b = 1000$ кг/м³; окружающей среды: Г = 0.02 К/м, глина – $\lambda_r = 0.67$ Вт/(м·К), $c_r = 950$ Дж/(К·кг), $\rho_r = 2000$ кг/м³ (по умолчанию); глинистый известняк – $\lambda_{ги} = 2$ Вт/(м·К), $c_{ги} = 840$ Дж/(К·кг), $\rho_{ги} = 2400$ кг/м³; песчаник глинистый – $\lambda_{пг} = 3.4$ Вт/(м·К), $c_{пг} = 920$ Дж/(К·кг), $\rho_{пг} = 1800$ кг/м³; песчаник – $\lambda_{п} = 1.13$ Вт/(м·К), $c_{п} = 790$ Дж/(К·кг), $\rho_{п} = 1500$ кг/м³. При расчете безразмерных кривых использовались следующие величины: $Re \cdot \nu = 0.1$, $H = 0.1$, $\Lambda = 1$, $\chi = 0.6$ (вода), $\chi = 1.3$ (нефть).

Численные расчеты выполнены в программном пакете MathCAD. Графические иллюстрации обрисованы в программе CorelDraw.

На рис. 1, а, б представлено сопоставление температурных полей в скважине для асимптотики малых и больших времен, построенных в [3], с кривой, полученной численными расчетами [4].

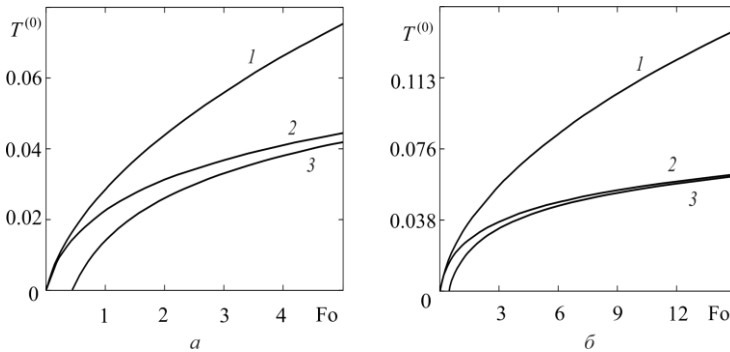


Рис. 1. Установление температуры нефтяного потока в скважине в нулевом приближении: 1 – асимптотика малых времен; 2 – численное обращение; 3 – асимптотика больших времен (рис. а и б отличаются только диапазоном времен – числа Fo)

Графики, построенные численной инверсией и по аналитическим зависимостям, сохраняют характер монотонного

возрастания по параболе. При этом $0 < Fo < 0.2$ соответствует интервалу малых времен (рис. 1, *а*), а $Fo > 9$ - большим (рис. 1, *б*) (Fo – безразмерное время, $Fo = 1$ соответствует размерному времени $\tau = 8$ ч). Применение в расчетах аналитической формулы для асимптотики больших времен для потока нефти в диапазоне $Fo > 2$ приводит к ошибкам, относительная погрешность которых не превышает 14%, причем максимальное значение ее достигается на левой границе интервала.

Оценка отклонения температурных кривых при больших и малых временах с кривыми, полученными численным обращением позволяет, с одной стороны, определить точность аппроксимации в выбранном диапазоне. В то же время, это сопоставление обеспечивает контроль правильности работы программ численного обращения, что является важнейшим критерием достоверности результатов.

На рис. 2 представлен рост средней температуры нефтяного потока со временем при различных дебитах. Кривые построены для асимптотики больших и малых времен, а также при численной инверсии. Результат сопоставления полученных кривых хорошо согласуется с выводами сделанными выше. Важно отметить, что для $\tau > 2$ сут. разница между кривой, полученной численным обращением и кривой, соответствующей асимптотики больших времен, не превышает сотые доли градуса.

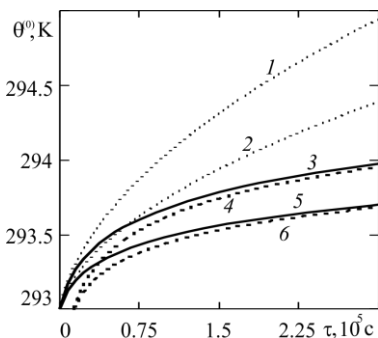


Рис. 2. Зависимость температуры от времени для нефтяного потока при различных дебитах: 1, 3, 4 – $Q = 10$ м³/сут., 2, 5, 6 – 5 м³/сут. Пунктирные линии соответствуют асимптотике малых времен, штриховые – асимптотике больших времен, сплошные – численной инверсии

Влияние окружающей среды на температурное поле в скважине демонстрируется на рис. 3. Расчеты выполнены при дебите $Q = 7$ м³/сут. На рис 3, *а* представлена асимптотика малых времен, рис. 3, *б* выполнен посредством численного обращения. Как и в

предыдущих случаях с течением времени температурные кривые монотонно возрастают по параболе. Однако, в отличие от асимптотики малых времен, при численной инверсии наблюдается стабилизация температуры, что согласуется с условием ограниченности функции температуры на бесконечности. Это позволяет определить область применения асимптотики малых времен.

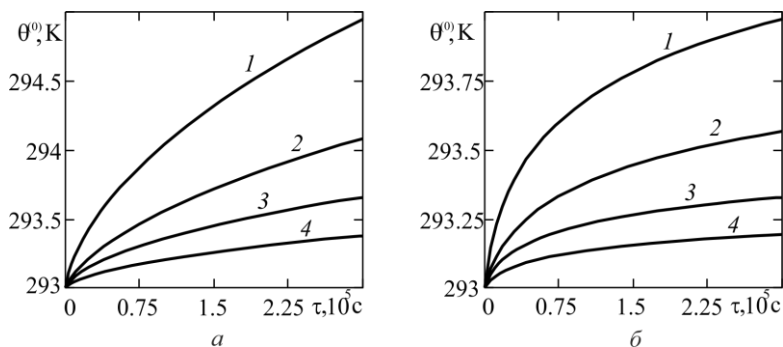


Рис. 3. Зависимость температуры от времени для течения нефти в различных средах: по аналитической формуле для асимптотики малых времен (а), при численном обращении (б); 1 – глина, 2 – песчаник, 3 – глинистый известняк, 4 – песчаник глинистый

Таким образом, качественный анализ графических зависимостей показывает, что кривые, полученные при численной инверсии [5] хорошо согласуются с кривыми, построенными по аналитическим формулам асимптотики малых и больших времен [3]. Это позволяет применять численное обращение с высокой степенью доверия и в других аналогичных задачах, где не удастся перейти в пространство оригиналов аналитически. Кроме того, численное обращение позволяет более точно оценить интервал реализации асимптотики больших и малых времен. В отличие от аналитических выражений, которые удалось построить лишь для предельных случаев времени, численное обращение лишено этого недостатка и может быть широко использовано для практических расчетов во всех интервалах времени. Более детальный анализ представленных здесь зависимостей приведен в работе [6].

Библиографический список

1. Родионов А.С., Фархутдинов Р.И., Хусаинов И.Р. Программный комплекс моделирования температурных полей турбулентных потоков в скважине // Информационные технологии. Проблемы и решения. - 2018. - № 1 (5). - С. 101 - 104.
2. Якунин С.А. Исследования распределения температуры в нагнетательной скважине при термогазовом воздействии на баженовскую свигу // Инженер-нефтяник. - 2018. - № 1 (42). - С. 25 - 31.
3. Горюнова М.А. Теоретическое исследование температурных полей в стволе действующей скважины: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. - Стерлитамак, 2009. - 153 с.
4. Филиппов А.И., Зеленова М.А., Щеглова Е.П. Тестирование программ численного обращения преобразования Лапласа на основе асимптотических формул // Современные тенденции развития науки и технологий: сборник научных трудов по материалам IV Международной научно-практической конференции. - Часть 1. – 2015. - С 44 – 48.
- 5 Den Iseger P. Numerical transform inversion using Gaussian quadrature // Probability in the in Engineering and Informational Sciences. - 2006. - № 20. - P. 1 - 44.
6. Филиппов А.И. Зеленова М.А., Щеглова Е.П. Применение численной инверсии к задаче о температурном поле в скважине // Юность и Знания - Гарантия Успеха: сборник научных трудов 2-й Международной научно-практической конференции: в 2-х томах. Ответственный редактор: Горохов А.А. Т. 2. 2015. С. 259 - 262.

Сведения об авторах

Валеев Рустам Наилевич, магистр 2 года обучения.
Email: rustam.va@mail.ru.

Зеленова Марина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: marina_ag@inbox.ru.

УДК 532.546-519.63

Гусейнзаде С.О.

К МОДЕЛИРОВАНИЮ ТЕЧЕНИЯ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ В ТРУБОПРОВОДЕ

В работе рассматривается процесс транспортировки вязкой жидкости по трубопроводу, описываемый уравнением параболического типа. В рамках этой модели поставлена обратная

задача по определению перепада давления, необходимого для пропуска заданного объема жидкости по трубопроводу.

Ключевые слова: трубопроводный транспорт, неньютоновская жидкость, перепад давления в трубе, обратная задача по определению правых частей параболических уравнений, разностная задача, метод конечных разностей.

Huseynzade S.O.
MODELING OF INCOMPRESSIBLE FLUID FLOW IN A PIPELINE

The paper deals with the process of transporting a viscous fluid through a pipeline, described by an equation of parabolic type. Within the framework of this model, an inverse problem is set for determining the pressure drop required to pass a given volume of liquid through a pipeline.

Keywords: The paper deals with the process of transporting a viscous fluid through a pipeline, described by an equation of parabolic type. Within the framework of this model, an inverse problem is set for determining the pressure drop required to pass a given volume of liquid through a pipeline.

При исследовании и в практических расчетах трубопроводов в качестве одной из исходной величины задается объемный расход жидкости, который служит основной характеристикой производительности трубопровода в соответствии с его назначением. С другой стороны важнейшим показателем функционирования любого трубопровода является перепад давления, знание которого диктуется эксплуатационной необходимостью. Определение перепада давления при заданных расходах жидкости, будучи одним из основных задач исследования течения жидкости в трубопроводах, рассмотрено только для стационарных течений [1–3].

В настоящем разделе предлагается численный метод определения перепада давления для заданного расхода при нестационарном течении несжимаемых жидкостей в трубе.

Пусть рассматривается процесс нестационарного течения несжимаемой неньютоновской жидкости в горизонтально расположенной цилиндрической трубе. Математическую модель данного процесса представим в виде

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r F \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right) \frac{\partial u}{\partial r} \right] + f(t), \quad 0 < r < R, \quad 0 < t \leq T, \quad (1)$$

где $F(z) = k|z|^{\gamma-1}$; $u(r, t)$ – скорость течения жидкости; ρ – плотность,

$f(t) = -\frac{\partial P}{\partial x}$ – закон изменения перепада давления по длине трубы;

R – радиус трубы, k, γ – параметры консистенции, характеризующие отклонения свойств данной жидкости от закона Ньютона (если $\gamma = 1$, то уравнение (1) описывает течение вязкой жидкости, а при $\gamma < 1$ и $\gamma > 1$ – соответственно, псевдопластической и дилатантной жидкостей).

Пусть для уравнения (1) задаются начальное

$$u(r, 0) = \varphi(r), \quad (2)$$

и естественные граничные условия

$$\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad u(R, t) = \lambda(t). \quad (3)$$

Предположим, что закон изменения перепада давления $f(t)$ неизвестен и подлежит определению одновременно с решением задачи (1) – (3). При этом задается дополнительное условие (объемный расход жидкости)

$$\int_0^R 2\pi r u dr = Q(t). \quad (5)$$

Таким образом, задача об определении распределения скорости течения неньютоновской жидкости в трубе $u(r, t)$ и функции $f(t)$ сводится к решению уравнения (1) при выполнении условий (2) – (4).

Задача (1) – (4) относится к классу обратных задач, связанных с восстановлением зависимости правых частей параболических уравнений от времени [4]. Однако в данной задаче в качестве дополнительного условия задается интегральная характеристика исследуемого процесса.

Для численного решения задачи (1) – (4) введем равномерную сетку по переменной t

$$\varpi_\tau = \{t_j = j\tau, \quad j = \overline{0, N}, \quad M\tau = T\}.$$

Производную $\frac{\partial u}{\partial t}$ в уравнение (1) при $t = t_j (j = \overline{1, M})$ заменим приближенно левосторонним разностным отношением

$$\frac{\partial u}{\partial t} \Big|_{t_j} \approx \frac{u(r, t_j) - u(r, t_{j-1})}{\tau}.$$

В результате этой замены задача (1) – (4) распадается на M краевых задач для обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[rF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{du^j}{dr} \right] - \frac{\rho}{\tau} u^j(r) = -\frac{\rho}{\tau} u^{j-1}(r) - f^j, \quad j = \overline{1, M}, \quad (5)$$

$$\frac{du^j}{dr} \Big|_{r=0} = 0, \quad u^j \Big|_{r=R} = \lambda^j, \quad (6)$$

с дополнительным условием

$$2\pi \int_0^R r u^j(r) dr = Q^j, \quad (7)$$

где $u^j(r) \approx u(r, t_j)$, $u^0(r) = \varphi(r)$.

Обе части уравнения (5) умножим на $r\psi(r)$ и результат проинтегрируем на отрезке $[0, R]$ по переменной r

$$\begin{aligned} \int_0^R \psi(r) \frac{d}{dr} \left[rF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{du^j}{dr} \right] dr - \int_0^R r\psi(r) \frac{\rho}{\tau} u^j(r) dr = \\ = - \int_0^R r\psi(r) \frac{\rho}{\tau} u^{j-1}(r) dr - \int_0^R r\psi(r) f^j dr \end{aligned}$$

Отсюда, выполняя интегрирование по частям, получим

$$\begin{aligned} rF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{du^j}{dr} \psi \Big|_0^R - rF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{d\psi}{dr} u^j \Big|_0^R + \\ + \int_0^R \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[rF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{d\psi}{dr} \right] - \frac{\rho}{\tau} \psi \right\} r u^j dr = \\ = -\frac{\rho}{\tau} \int_0^R r\psi u^{j-1} dr - f^j \int_0^R r\psi dr. \end{aligned} \quad (8)$$

Теперь предположим, что функция $\psi(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[rF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{d\psi}{dr} \right] - \frac{\rho}{\tau} \psi = -2\pi, \quad 0 < r < R, \quad (9)$$

и краевым условиям

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \psi \Big|_{r=R} = 0. \quad (10)$$

Тогда, учитывая (6), (7) и (9), (10), интегральное соотношение (8) можно записать в виде

$$-\lambda^j RF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{d\psi}{dr} \Big|_{r=R} - Q^j = -\frac{\rho}{\tau} \int_0^R r \psi u^{j-1} dr - f^j \int_0^R r \psi dr.$$

Из последнего соотношения получим приближенное значение искомой функции $f(t)$ при $t = t_j$

$$f^j = \frac{\lambda^j RF \left(\frac{du^{j-1}}{dr} \right) \frac{d\psi}{dr} \Big|_{r=R} + Q^j - \frac{\rho}{\tau} \int_0^R r \psi u^{j-1} dr}{\int_0^R r \psi dr}. \quad (11)$$

Таким образом, для нахождения значения перепада давления в момент времени $t = t_j$ по формуле (11) при заданном расходе жидкости достаточно найти решения задач (5), (6) и (9), (10). Для численного решения задачи (9), (10) построим разностный аналог ее на сетке

$$\varpi_h = \left\{ r_i = ih, i = \overline{0, N}, Nh = R \right\}.$$

В результате будем иметь

$$r_{i+1/2} F \left(\frac{u_{i+1} - u_i}{h} \right)^{j-1} \psi_{i+1} - \left[r_{i+1/2} F \left(\frac{u_{i+1} - u_i}{h} \right)^{j-1} + r_{i-1/2} F \left(\frac{u_i - u_{i-1}}{h} \right)^{j-1} + \frac{h^2}{\tau} r_i \rho \right] \psi_i +$$

$$+ r_{i-1/2} F\left(\frac{u_i - u_{i-1}}{h}\right)^{j-1} \Psi_{i-1} = -2\pi h^2 r_i, \quad \Psi_0 = \Psi_1, \\ \Psi_N = 0.$$

Полученная система разностных уравнений представляет собой систему линейных алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей. Решение этой системы определяется методом прогонки.

Для численного решения задачи (5) – (6) также можно использовать метод конечных разностей. Разностный аналог этой задачи на сетке ϖ_h записывается в виде

$$\frac{1}{r_i} \frac{1}{h} \left[r_{i+1/2} F\left(\frac{u_{i+1}^j - u_i^j}{h}\right)^{j-1} \frac{u_{i+1}^j - u_i^j}{h} - r_{i-1/2} F\left(\frac{u_i^j - u_{i-1}^j}{h}\right)^{j-1} \frac{u_i^j - u_{i-1}^j}{h} \right] - \\ - \frac{\rho}{\tau} u_i^j = -\frac{\rho}{\tau} u_i^{j-1} - f^j, \\ \frac{u_1^j - u_0^j}{h} = 0, \\ u_N^j = \lambda^j. \quad (12)$$

Система разностных уравнений (12) представляет собой систему линейных алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей. Решение этой системы определяется методом прогонки.

Предложенный метод численного моделирования течения неньютоновской жидкости в трубе опробован для некоторых модельных задач. В частности рассмотрена следующая модельная задача

$$500 \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{2}{9} r \left| \frac{\partial u}{\partial r} \right| \frac{\partial u}{\partial r} \right] + f(t), \\ u(r,0) = R^{3/2} - r^{3/2} + 0.01, \\ \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \\ u(R,t) = 0.01 \cos 10t,$$

$$2\pi \int_0^R r u(r,t) dr = \frac{3\pi}{7} R^{7/2} + 0.01\pi R^2 \cos 10t.$$

Данная задача имеет точное решение

$$u(r,t) = R^{3/2} - r^{3/2} + 0.01 \cos 10t,$$

$$f(t) = 1 - 50 \sin 10t.$$

Результаты численных расчетов по определению перепада давления, проведенных для случая $R = 0.1$, $h = 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$, $\tau = 10^{-3}; 10^{-2}$, представлены в таблице, где t – время, f_i , f_p – соответственно, точное и вычисленное значения искомой функции $f(t)$.

t	f_i	f_p			
		$h = 10^{-3}$ $\tau = 10^{-3}$	$h = 5 \cdot 10^{-3}$ $\tau = 10^{-3}$	$h = 10^{-3}$ $\tau = 10^{-2}$	$h = 5 \cdot 10^{-3}$ $\tau = 10^{-2}$
0.05	-22.97	-22.94	-23.80	-20.90	-21.64
0.10	-41.07	-41.36	-43.18	-40.05	-41.80
0.15	-48.87	-49.39	-51.69	-49.19	-51.46
0.20	-44.46	-45.08	-47.28	-45.95	-48.17
0.25	-28.92	-29.49	-31.04	-31.26	-32.88
0.30	-6.05	-6.43	-6.95	-8.66	-9.29
0.35	18.53	18.44	19.08	16.28	16.82
0.40	38.84	39.07	40.70	37.50	39.06
0.45	49.87	50.34	52.60	49.78	52.00
0.50	48.94	49.56	54.88	50.16	52.43
0.55	36.27	36.88	38.71	38.42	40.31
0.60	14.97	15.41	16.29	17.57	18.55
0.65	-9.75	-9.57	-9.85	-7.33	-7.51
0.70	-31.84	-31.97	-33.35	-30.20	-31.48
0.75	-45.90	-46.30	-48.43	-45.43	-47.50
0.80	-48.46	-49.05	-51.39	-49.29	-51.63
0.85	-38.92	-39.54	-41.53	-40.84	-42.87
0.90	-19.60	-20.10	-21.25	-22.14	-23.37
0.95	4.75	4.49	4.47	2.23	2.09
1.00	28.20	28.24	29.34	26.28	27.29
1.05	44.98	45.32	47.28	41.16	46.06
1.10	50.99	51.55	53.90	51.47	53.80
1.15	44.77	45.40	47.57	46.42	48.62
1.20	27.82	28.38	29.83	30.25	31.78
1.25	4.31	4.65	5.04	6.91	7.40
1.30	-20.00	-19.36	-20.74	-17.86	-18.54
1.35	-39.18	-39.44	-41.20	-38.02	-39.78
1.40	-48.53	-49.03	-51.32	-48.63	-50.89
1.45	-45.74	-46.36	-48.62	-47.08	-49.36
1.50	-31.51	-32.10	-33.77	-33.76	-35.51

Анализ полученных результатов показывает качественную согласованность между полученным и точным решениями, а также эффективность предложенного метода.

Библиографический список

1. Басниев К.С., Дмитриев Н.М., Розенберг Г.Д. Нефтегазовая гидромеханика. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. - 544 с.
2. Леонов Е.Г., В.И. Исаев. Гидроаэромеханика в бурении. - М.: Недра, 1987. - 304 с.
3. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. - М.: Наука, 1987. - 840 с.
4. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Численные методы решения обратных задач математической физики. - М.:ЛКИ, 2009. - 480 с.

Сведения об авторе

Гусейнзаде Севиль Октай кызы, кандидат физико-математических наук, доцент Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности. Email: sevil.huseynzade@gmail.com.

УДК 550.3

Зеленова М.А., Лазарев Ю.М.

ЗАДАЧА О ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НЕФТЕНОСНЫЙ ПЛАСТ С ВЕРТИКАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

Представлена математическая модель температурного поля трехслойного нефтеносного пласта, построенная на основе асимптотического метода. Получены аналитические зависимости между доступными для прямых измерений величинами и температурными полями в нефтяном пласте, позволяющие определять расчетными способами важнейшие физические параметры залежи и устанавливать оптимальные режимы теплового воздействия.

Ключевые слова: температурное поле, нефтеносный пласт, асимптотический метод.

Zelenova M.A., Lazarev Yu.M.

THE PROBLEM OF THERMAL IMPACT ON THE NON-POTENTIAL PLAST WITH VERTICAL INHOMOGENEITY

© Зеленова М.А., Лазарев Ю.М., 2018

A mathematical model of the temperature field of a three-layer oil-bearing reservoir based on the asymptotic method is presented. Analytical relationships between the values available for direct measurements and the temperature fields in the oil reservoir have been obtained, which make it possible to determine the most important physical parameters of the reservoir by calculation methods and to establish the optimal modes of thermal action.

Keywords: temperature field, oil reservoir, asymptotic method.

В связи с необходимостью учета условий разработки новых месторождений [1, 2] актуальным остается исследование температурных полей глубокозалегающих пластов. Разработанные теории постоянного совершенствуются и требуют дальнейшего развития.

Исследуемый горизонтальный пласт представлен тремя областями: подстилающая, покрывающая (окружающая среда, θ_1) и центральная (продуктивный слой, θ). Границы раздела предполагаются плоскими $z_d = \pm h$. Геометрия задачи в прямоугольной системе координат представлена на рис. 1.

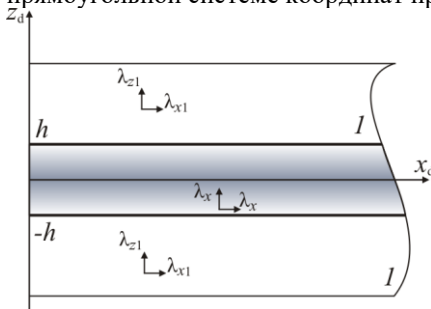


Рис. 1. Геометрия задачи

Ось z_d направлена вверх перпендикулярно пласту. По оси x_d наблюдается трансляционная симметрия.

Центральный слой толщиной $2h$ имеет теплопроводности λ_x, λ_z по соответствующим направлениям. В результате сильной анизотропии

окружающей породы горизонтальной теплопроводностью λ_{x1} в сравнении с вертикальной λ_{z1} пренебрегли. Свойства покрывающих и подстилающих пород считаются идентичными. На границе $x_d = 0$ задана постоянная температура равная $\theta_{01}(t) - \Gamma z_d$, где $\theta_{01}(t)$ – возмущение температуры, вызванное источником тепла

расположенным на границе $z_d = 0$, Γ – геотермический градиент.
Построим модель температурного поля в пласте.

Математическая постановка задачи представится как

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} - \lambda_{z_1} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial z_d^2} = 0, \quad |z_d| > h, \quad t > 0, \quad (1)$$

$$\beta c \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} - \lambda_x \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_d^2} - \lambda_z \frac{\partial^2 \theta}{\partial z_d^2} = 0, \quad |z_d| < h, \quad |x_d| > 0, \quad t > 0, \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial z_d} \right|_{z_d=0} = -\Gamma, \quad \theta|_{x_d=0} = \theta_{01}(t) - \Gamma z_d, \quad (3)$$

$$\theta_1|_{t=0} = \theta_0 - \Gamma h - \Gamma_1(z_d - h), \quad \theta|_{t=0} = \theta_0 - \Gamma z_d, \quad (4)$$

$$\theta_1|_{z_d=h} = \theta|_{z_d=h}, \quad \lambda_{z_1} \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial z_d} \right|_{z_d=h} = \lambda_z \left. \frac{\partial T}{\partial z_d} \right|_{z_d=h}. \quad (5)$$

Коэффициент β может принимать два значения: 1 соответствует общей постановке теплофизических задач, а 0 – квазистационарному случаю.

С использованием соотношений

$$\begin{aligned} \text{Fo} &= t a_{z_1} / h^2, \quad z = z_d / h, \quad x = x_d / h, \quad \lambda = \lambda_z / \lambda_x, \quad \Lambda = \lambda_{z_1} / \lambda_z, \\ T_0 &= [\theta_{01} - \theta_0] / \theta_{11}, \quad T_1 = [\theta_1 - \theta_0 + \Gamma h + \Gamma_1(z_d - h)] / \theta_{11}, \\ T &= [\theta - \theta_0 + \Gamma z_d] / \theta_{11} \end{aligned} \quad (6)$$

задача (1) – (5) приводится к безразмерному виду. Кроме того, умножив на $1/\varepsilon$ первую и вторую производные по z как в уравнениях, так и в граничных условиях, получим параметризованную температурную задачу в безразмерном виде

$$\frac{\partial T_1}{\partial \text{Fo}} - \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} = 0, \quad |z| > 1, \quad \text{Fo} > 0, \quad (7)$$

$$\beta \frac{\partial T}{\partial \text{Fo}} - \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\lambda}{\varepsilon} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad |z| < 1, \quad |x| > 0, \quad \text{Fo} > 0, \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad T|_{x=0} = T_0(\text{Fo}), \quad (9)$$

$$T_1|_{Fo=0} = 0, \quad T|_{Fo=0} = 0, \quad (10)$$

$$T_1|_{z=1} = T|_{z=1}, \quad \Lambda \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=1} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=1}. \quad (11)$$

Следует отметить, что при устремлении пространственных координат в бесконечность искомое решение и его производные обращаются в нуль, что соответствует условию ограниченности на бесконечности.

Решения поставленной задачи может быть найдено методом формального асимптотического параметра, разработанного профессором А.И. Филипповым и широко развитого его учениками [3 – 5]. Для этого функции температуры каждой из областей представляются в виде асимптотической формулы по параметру ε

$$\begin{aligned} T &= T^{(0)} + \varepsilon T^{(1)} + \dots + \varepsilon^n T^{(n)} + \Theta^{(n)}, \\ T_1 &= T_1^{(0)} + \varepsilon T_1^{(1)} + \dots + \varepsilon^n T_1^{(n)} + \Theta_1^{(n)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Подставляя выражения (12) в (7) – (11) и группируя слагаемые по степеням параметра разложения ε , формируется класс задач для отыскания коэффициентов разложения (12). Следует помнить, что решение исходной задачи может быть получено из решения параметризованной задачи при $\varepsilon = 1$.

Согласно методу формального асимптотического параметра [7] решение для коэффициентов разложения (12) отыскивается в пространстве изображений Лапласа – Карсона по переменной Fo :

$f(p) = p \int_0^\infty \exp(-pFo) f(Fo) dFo$. откуда, используя условие ограниченности на бесконечности и условия на границе $x = 0$, выражения для решения задачи в пространстве изображений Лапласа – Карсона в нулевом приближении имеют вид [8]

$$\begin{aligned} T &= T^{(0)u} = T_0^u(p) \exp\left(-\sqrt{\beta p + \lambda \Lambda \sqrt{p} x}\right), \\ T_1 &= T_0^u(p) \exp\left(-\sqrt{\beta p + \lambda \Lambda \sqrt{p} x} - \sqrt{p}(z-1)\right). \end{aligned} \quad (13)$$

В случае, когда $T_0^u(p) = T_0 = \text{const}$ и $\beta = 0$, выражения (13) совпадают с решением задачи о тепловом воздействии на пласт в квазистационарном приближении, которое имеет вид [9]

$$\begin{aligned}
T^{(0)\mu} &= T_0 \exp\left(-\sqrt[4]{p}x\right), \\
T_1^{(0)\mu} &= T_0 \exp\left(-\sqrt[4]{p}x - \sqrt{p}(z-1)\right).
\end{aligned}
\tag{14}$$

Применяя к (14) обратное преобразование Лапласа – Карсона, с использованием соотношений [10]

$$\begin{aligned}
\exp\left(-\alpha\sqrt{p}\right) &\rightarrow \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{Fo}}\right), \\
f(\sqrt{p}) &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi Fo}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo}\right) \varphi(\tau) d\tau, \\
\exp(-ap)\exp\left(-\alpha\sqrt{p}\right) &\rightarrow \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{Fo-a}}\right) \Phi(Fo-a)
\end{aligned}
\tag{15}$$

получим следующие выражения для точного решения задачи в нулевом приближении для квазистационарного случая

$$\begin{aligned}
T^{(0)} &= \frac{T_0}{\sqrt{\pi Fo}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau}}\right) d\tau, \\
T_1^{(0)} &= \frac{T_0}{\sqrt{\pi Fo}} \int_{z-1}^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau-z+1}}\right) d\tau.
\end{aligned}
\tag{16}$$

Путем прямой подстановки выражений (16) в исходную задачу (7) – (11) можно убедиться в справедливости полученных выражений. Из (16) следует, что в нулевом приближении температура центрального слоя не зависит от вертикальной координаты z , а является лишь функцией координаты x и параметра Fo : $T^{(0)} = T^{(0)}(x, Fo)$, т.е. описывает асимптотически осредненные по толщине пласта значения температуры. Найденные выражения определяют пространственно-временные зависимости асимптотически осредненной по толщине зоны теплового воздействия температуры, из которых следует решение в квазистационарном приближении с учетом пространственной анизотропии и нестационарного теплообмена между слоями, и могут быть широко использованы для практических расчетов.

Библиографический список

1. Григорьев Б.В., Шабаров А.Б. Экспериментальное исследование промерзания-оттаивания грунтов в неравновесных условиях // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. - 2012. - № 4. - С. 53 - 60.
2. Шабаров А.Б., Михайлов П.Ю., Пульдас Л.А., Вакулин А.А. Физико-математическое моделирование полей температуры и льдистости в мерзлых грунтах вокруг заглубленного трубопровода // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. - 2010. - № 6. - С. 14 – 19.
3. Filippov, A.I. Temperature field in inhomogeneous strongly anisotropic medium with sources / A.I. Filippov, O.V. Akhmetova, M.A. Zelenova, M.A. Asylbaev // Journal of engineering thermophysics. - 2014. - Vol. 23. -Number 2. - pp 158 – 170.
4. Гюнтер Д.А., Иванов Д.В., Михайлов П.Н., Филиппов А.И. О построении асимптотического решения в задачах сопряжения // Журнал вычислительной математики и математической физики. - 2008. - Т. 48. - № 11. - С. 2046 - 2057.
5. Ахметова О.В., Кабиров И.Ф., Филиппов А.И. Задача о квазистационарном температурном поле в анизотропном слое с источниками при наличии конвекции // Научно-технический вестник Поволжья. - 2011. – № 5. - С. 9 – 21.
7. Ахметова О.В. Температурные поля турбулентных и ламинарных течений в скважинах: дис. ... д.ф.-м.н.: 01.04.14. – Уфа, 2017. – 421 с.
8. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Зеленова М.А. Асимптотическое представление задачи о прогреве нефтегазового пласта // Сборник научных статей международной конференции «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования». – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, - 2015. – С. 1229 - 1234.
9. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Квазистационарное температурное поле в тонком пронизаемом анизотропном слое в нулевом асимптотическом приближении // Фундаментальные исследования. - 2015. - № 5-3. - С. 553 - 557
10. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. – М.: «Высшая школа», 1965 – 466 с.

Сведения об авторах

Лазарев Юрий Михайлович, магистр 2 года обучения. Email: aaron.paul.777@mail.ru.

Зеленова Марина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: marina_ag@inbox.ru.

УДК 550.3

Зеленова М.А., Ремеева А.Н.

МОДЕЛЬНАЯ ЗАДАЧА О ПРОГРЕВЕ НЕФТЕГАЗОВОГО ПЛАСТА В НЕСТАЦИОНАРНОМ, КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ И СТАЦИОНАРНОМ СЛУЧАЕ

На примере простой задачи теплопроводности с граничными условиями IV рода показаны этапы построения математической модели температурного поля в однородной трехслойной среде. Осуществлены математические постановки температурных полей в нестационарном, стационарном и квазистационарном приближениях. Представлены аналитические выражения температурных функций всех исследуемых областей.

Ключевые слова: температурное поле, нефтеносный пласт, преобразования Лапласа - Карсона.

Zelenova M.A., Remmeeva A.N.

MODEL PROBLEM ON THE HEATING OF OIL AND GAS PLASTS IN THE NON-STATIONARY, QUASISTATIC AND STATIONARY CASE

Using the example of a simple heat conduction problem with boundary conditions of the fourth kind, the stages of constructing a mathematical model of the temperature field in a homogeneous three-layer medium are shown. Mathematical statements of temperature fields in nonstationary, stationary and quasi-stationary approximations are carried out. Analytic expressions for the temperature functions of all the investigated regions are presented.

Keywords: temperature field, oil reservoir, Laplace - Carson transformations.

Важной научной и практической задачей является исследование процессов тепломассопереноса в пласте при добыче газа или нефти для совершенствования методов расчетов и развития теоретических представлений о тепловых явлениях. Решение соответствующих задач используется для оптимизации теплообмена различных скважинных конструкций, а найденные теоретические пространственно-временные зависимости температуры являются основой для выбора режима работы нефтегазовых скважин, их

диагностики, определения величин температурных аномалий путем сравнения теоретических результатов с данными измерений, разработки нефтегазовых месторождений [1 - 3] и т.д.

В работе представлена математическая модель температурного поля трех однородных сред с температурами T_1 , T , T_2 , в которых тепло распространяется только вдоль оси x направленной вертикально вверх перпендикулярно к плоским границам раздела областей $x = \pm 1$. Это сводит задачу к линейной. Геометрия задачи представлена на рис. 1. Задача носит исследовательский характер.

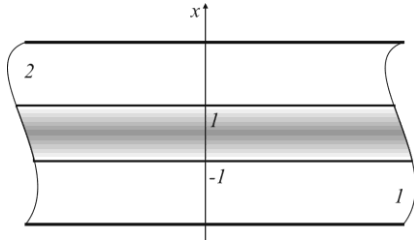


Рис. 1. Геометрия задачи

Источник тепла также является линейным и определяется выражением

$$q = \gamma(-1 < x < 1). \quad (1)$$

Математическая постановка представленной задачи с учетом выражения для источников (1) имеет вид

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x < -1, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial T}{\partial t} = -1, \quad -1 < x < 1, \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0, \quad x > 1, \quad (4)$$

$$T_1|_{x=-1} = T|_{x=-1}, \quad T|_{x=1} = T_2|_{x=1}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial x}|_{x=-1} = \frac{\partial T}{\partial x}|_{x=-1}, \quad \frac{\partial T}{\partial x}|_{x=1} = \frac{\partial T_2}{\partial x}|_{x=1}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}|_{x=0} = 0, \quad (7)$$

$$T_1|_{t=0} = T|_{t=0} = T_2|_{t=0} = 0. \quad (8)$$

Решение задачи (1) – (8) легко строится в пространстве изображений Лапласа - Карсона [4] известными методами математической физики и представляется как

$$T_1^u = \frac{1}{p} \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{p})}{\operatorname{ch}(\sqrt{p}) + \operatorname{sh}(\sqrt{p})} e^{\sqrt{p}(x+1)}, \quad x < -1, \quad (9)$$

$$T^u = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{\operatorname{ch}(\sqrt{p}x)}{\operatorname{ch}(\sqrt{p}) + \operatorname{sh}(\sqrt{p})} \right), \quad -1 < x < 1, \quad (10)$$

$$T_2^u = \frac{1}{p} \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{p})}{\operatorname{ch}(\sqrt{p}) + \operatorname{sh}(\sqrt{p})} e^{-\sqrt{p}(x-1)}, \quad x > 1. \quad (11)$$

Если считать центральный слой тонким, то установление температуры в нем будет происходить за короткий промежуток времени. Следовательно, в уравнении (3) можно пренебречь частной производной по t в сравнении с производной по пространственной координате x . Однако время входит в функцию температуры параметрически. Такой случай называется квазистационарным [5]. Математическая постановка задачи преобразуется к виду

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad x < -1, \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -1, \quad -1 < x < 1, \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0, \quad x > 1, \quad (14)$$

$$T_1|_{x=-1} = T|_{x=-1}, \quad T|_{x=1} = T_2|_{x=1}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=-1} = \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-1}, \quad \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=1} = \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=1}, \quad (16)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (17)$$

$$T_1|_{t=0} = T|_{t=0} = T_2|_{t=0} = 0. \quad (18)$$

Решение задачи (12) – (18) также легко отыскивается в пространстве изображений Лапласа - Карсона развитыми методами математической физики и запишутся как

$$T_1^u = \frac{1}{\sqrt{p}} e^{\sqrt{p}(x+1)}, \quad x < -1, \quad (19)$$

$$T^u = \frac{1}{\sqrt{p}} + \frac{1-x^2}{2}, \quad -1 < x < 1, \quad (20)$$

$$T_2^u = \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-\sqrt{p}(x-1)}, \quad x > 1. \quad (21)$$

В стационарном случае явной зависимостью температуры от времени пренебрегают для всех трех областей. Тогда постановка (2) – (8) запишется следующим образом

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = 0, \quad x < -1, \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -1, \quad -1 < x < 1, \quad (23)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = 0, \quad x > 1, \quad (24)$$

$$T_1|_{x=-1} = T|_{x=-1}, \quad T|_{x=1} = T_2|_{x=1}, \quad (25)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=-1} = \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-1}, \quad \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=1} = \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=1}, \quad (26)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (27)$$

Уравнения (22) – (24) представляют собой линейные дифференциальные уравнения второго порядка одной переменной, решения которых имеют вид

$$T_1 = x + \frac{1}{2} + T_0, \quad x < -1, \quad (28)$$

$$T = -\frac{x^2}{2} + T_0, \quad -1 < x < 1, \quad (29)$$

$$T_2 = -x + \frac{1}{2} + T_0, \quad x > 1, \quad (30)$$

где T_0 значение температуры центрального слоя на границе $x = 0$.

Рассмотрена простая задача о линейном распространении тепла в трехслойной среде. Получены аналитические выражения температур каждой из трех областей для нестационарного, стационарного и квазистационарного режимов распространения тепла. Представленные результаты носят важный теоретический характер. Сопоставление температур центрального слоя в нестационарном случае с квазистационарным и стационарным позволит определить область их применения и оценить погрешность выбранной модели. Анализируя поведение функции температуры полубесконечных слоев в нестационарном, квазистационарном и стационарном приближениях можно сделать оценку влияния теплообмена между слоями при различных типах теплопроводности в центральном слое. Благодаря модельной задаче распространения тепла в трехслойной среде может быть качественно развита теория о прогреве нефтегазового пласта.

Библиографический список

1. Шарафутдинов Р.Ф., Садретдинов А.А., Шарипов А.М. Численное исследование температурного поля в пласте с трещиной гидроразрыва // Прикладная механика и техническая физика. - 2017. - Т. 58. - № 4 (344). - С. 153 - 162.
2. Ниналалов А.И., А.И. Акаев Тепловой режим нефтяных месторождений // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. - 2012. - № 26. - С. 87 - 93.
3. Филиппов А.И., Девяткин Е.М. Нестационарное температурное поле при фильтрации газожидкостных смесей // Теплофизика высоких температур. - 2001. - Т. 39. - № 6. - С. 962 - 969.
4. Панфилов Г.В., Недошивин С.В., Хвостов Е.Ю. Применение интегрального преобразования Лапласа - Карсона для решения краевых задач математической физики // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. - 2011. - № 1. - С. 51 - 60.
5. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Квазистационарное температурное поле в тонком пронизаемом анизотропном слое в нулевом асимптотическом приближении // Фундаментальные исследования. - 2015. - № 5-3. - С. 553 - 557.

Сведения об авторах

Ремеева Альфия Ниловна, кандидат педагогических наук, доцент СФ БашГУ. Email: alfa_remeeva@mail.ru.

Зеленова Марина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: marina_ag@inbox.ru.

УДК 550.3

Идрисова Г.Н., Зеленова М.А.
КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ
ТРЕХСЛОЙНОГО ПЛАСТА С ВЕРТИКАЛЬНОЙ
НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

Представлено квазистационарное приближение задачи о распространении тепла в неоднородном анизотропном пласте, состоящем из тонкого теплопроводящего слоя, окруженного анизотропным сплошным массивом. При построении математической модели принята трансляционная симметрия в горизонтальном направлении. На границах раздела сред заданы граничные условия IV рода. На основе развитого метода асимптотического разложения найдены аналитические формулы для нулевого асимптотического приближения температурных полей в нефтеносных пластах. Показано, что температура тонкого слоя в нулевом приближении не зависит от вертикальной координаты и описывает асимптотически осредненное по толщине слоя значения температуры. А первое приближение описывает радиальное распределение температуры.

Ключевые слова: температурное поле, нефтеносный пласт, асимптотический метод.

Idrisova G.N., Zelenova M.A.
QUASISTATIONARY TEMPERATURE FIELD OF A THREE-
LAYERED PLATE WITH A VERTICAL INHOMOGENEITY

A quasi-stationary approximation of the problem of heat propagation in an inhomogeneous anisotropic layer consisting of a thin heat-conducting layer surrounded by an anisotropic solid mass is presented. When constructing a mathematical model, the translational symmetry in the horizontal direction is adopted. Boundary conditions of the fourth kind are given on the interfaces of media. On the basis of the developed method of asymptotic expansion, analytical formulas are found for the zero asymptotic approximation of temperature fields in oil-bearing strata. It is shown that the temperature of a thin layer in the zeroth approximation does not depend on the vertical coordinate and describes the temperature values asymptotically averaged over the thickness of the layer. And the first approximation describes the radial temperature distribution.

Keywords: temperature field, oil reservoir, asymptotic method.

Изучение температурных полей в действующей скважине имеет большое практическое применение для нефтедобывающей промышленности. Следует отметить, что на температурное поле в скважине большое влияние оказывает так называемый температурный сигнал пласта T_0 - температура нефти на забое [1 – 4]. В упомянутых выше работах авторами считалось известным значение T_0 . Однако оценка и прогнозирование величины температурного сигнала пласта является самостоятельной задачей на этапе моделирования температурных полей в скважине.

Рассмотрим слоистую систему, состоящую из трех прослоек: подстилающей, настилающей (окружающая среда, θ_1) и центральной (продуктивный слой, θ). Ось z_d прямоугольной системы координат направим вверх, перпендикулярно к границам раздела сред ($z_d = \pm h$). Свойства подстилающего и настилающего слоев предполагаются идентичными. Центральный слой с теплопроводностью $(\lambda_{x_d}, \lambda_{z_d})$ толщиной $2h$ является хорошо проницаемым и в горизонтальном и в вертикальном направлениях. Полагаем, что окружающие породы являются сильно анизотропными, и в них преобладает вертикальная теплопроводность (λ_{z_d1}) в сравнении с горизонтальной (λ_{x_d1}) настолько, что можно пренебречь членами со второй производной по горизонтальным координатам в уравнениях для окружающей среды [4]. На границе $x_d = 0$ находится источник тепла с заданной температурой $\theta_{01} - \Gamma z_d$, где θ_{01} – естественная невозмущенная температура Земли на границе $z_d = 0$, Γ – геотермический градиент флюида. В направлении оси u_d наблюдается трансляционная симметрия. Средний слой считается тонким и в его пределах установление температуры происходит за короткий промежуток времени, вследствие чего $(\partial\theta/\partial t) = 0$. Геометрия задачи представлена на рис. 1.

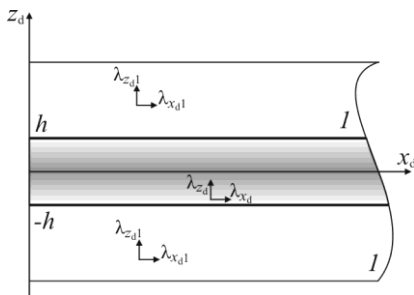


Рис. 1. Геометрия задачи

Постановка задачи с учетом выдвинутых предположений имеет вид [5, 6]

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} - \lambda_{z_d} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial z_d^2} = 0, \quad |z_d| > h, \quad t > 0, \quad (1)$$

$$\lambda_{x_d} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_d^2} + \lambda_{z_d} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z_d^2} = 0, \quad |z_d| < h, \quad |x_d| > 0, \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial z_d} \right|_{z_d=0} = -\Gamma, \quad (3)$$

$$\theta_1|_{t=0} = \theta_0 - \Gamma h - \Gamma_1(z_d - h), \quad \theta_1|_{x_d=0} = \theta_{01} - \Gamma z_d, \quad (4)$$

$$\theta_1|_{z_d=h} = \theta|_{z_d=h}, \quad \lambda_{z_d} \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial z_d} \right|_{z_d=h} = \lambda_{z_d} \left. \frac{\partial T}{\partial z_d} \right|_{z_d=h}. \quad (5)$$

При помощи соотношений

$$Fo = ta_{z1}/h^2, \quad z = z_d/h, \quad x = x_d/h, \quad \gamma = \lambda_{z_d}/\lambda_{x_d}, \quad \Lambda = \lambda_{z_d1}/\lambda_{z_d},$$

$$T_0 = [\theta_{01} - \theta_0]/\theta_{11}, \quad T_1 = [\theta_1 - \theta_0 + \Gamma h + \Gamma_1(z_d - h)]/\theta_{11}, \quad (6)$$

$$T = [\theta - \theta_0 + \Gamma z_d]/\theta_{11}$$

задача (1) – (5) приведена к безразмерному виду

$$\frac{\partial T_1}{\partial Fo} - \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} = 0, \quad |z| > 1, \quad Fo > 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad |z| < 1, \quad |x| > 0, \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad (9)$$

$$T_1|_{Fo=0} = 0, \quad T_1|_{x=0} = T_0, \quad (10)$$

$$T_1|_{z=1} = T|_{z=1}, \quad \left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{1}{\varepsilon} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=1}. \quad (11)$$

Для простоты все коэффициенты в (7) – (11) приняты равными единице ($\gamma=1$, $\Lambda=1$). Решение задачи (7) – (11) найдено асимптотическим методом формального параметра. Для этого в задачу введен параметр асимптотического разложения путем

умножения на $1/\varepsilon$ первой и второй производных по z как в уравнениях, так и в граничных условиях. А решение параметризованной задачи представляется функцией температуры T каждой из областей в виде асимптотической формулы по параметру ε [7]

$$\begin{aligned} T &= T^{(0)} + \varepsilon T^{(1)} + \dots + \varepsilon^n T^{(n)} + \Theta^{(n)}, \\ T_1 &= T_1^{(0)} + \varepsilon T_1^{(1)} + \dots + \varepsilon^n T_1^{(n)} + \Theta_1^{(n)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Путем подстановки (12) в (7) – (11) осуществлены математические постановки задач для отыскания нулевого и первого коэффициентов разложения. Причем нулевой коэффициент разложения описывает средние по координате z значения температуры, а первый коэффициент разложения позволяет строить распределения температуры вдоль этой оси. Коэффициенты разложения более высоких порядков имеют громоздкий вид и практически не влияют на аналитические зависимости, вследствие чего эти слагаемые опущены.

Выражения для точного решения задачи в нулевом приближении найдены в работе [8] и представляются как

$$\begin{aligned} T^{(0)} &= \frac{T_0}{\sqrt{\pi Fo}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau}}\right) d\tau, \\ T_1^{(0)} &= \frac{T_0}{\sqrt{\pi Fo}} \int_{z-1}^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau-z+1}}\right) d\tau. \end{aligned} \quad (13)$$

Способ отыскания и математическая постановка задачи для первого коэффициента асимптотического разложения представлены в [9]. Окончательно аналитические выражения для $T^{(1)}$ и $T_1^{(1)}$ имеют вид

$$T^{(1)} = \frac{xT_0}{4\pi\sqrt{Fo}} \left[\int_0^\infty \left(\frac{x^2}{6\tau} - z^2 \right) \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo} - \frac{x^2}{4\tau} \right) \frac{d\tau}{\tau\sqrt{\tau}} \right], \quad (14)$$

$$T_1^{(1)} = \frac{xT_0}{24\pi\sqrt{Fo}} \left[\int_{z-1}^\infty \left(\frac{x^2}{\tau-z+1} - 6 \right) \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo} - \frac{x^2}{4(\tau-z+1)} \right) \frac{d\tau}{(\tau-z+1)^{3/2}} \right]. \quad (15)$$

В справедливости полученных выражений нетрудно убедиться их прямой подстановкой в указанную задачу.

Как видно из (13), температура в слое не зависит от вертикальной координаты z и описывает асимптотически осредненные по толщине пласта значение температуры. Соотношения (14) уточняют решение задачи в нулевом приближении и позволяют строить вертикальные профили температуры слоистого пласта.

Таким образом, аналитические выражения (13) – (14) определяют пространственно-временные зависимости температуры пласта в квазистационарном приближении с учетом пространственной анизотропии и нестационарного теплообмена между слоями и могут быть использованы для практических расчетов температурного сигнала пласта, определяющего граничное условие в задаче о температурном поле в стволе действующей скважины.

Библиографический список

1. Горюнова М.А. Теоретическое исследование температурных полей в стволе действующей скважины: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. - Стерлитамак, 2009. - 153 с.
2. Филиппов А.И., Михайлов П.Н., Ахметова О.В., Горюнова М.А. Построение «в среднем точного» асимптотического решения задачи о радиальном распределении температурного поля в скважине // Теплофизика высоких температур. - 2008. – Т. 46. – № 3. - С. 449 – 456.
3. Филиппов А.И., Михайлов П.Н., Ахметова О.В. Температурное поле в действующей скважине // Сибирский журнал индустриальной математики. - 2004. – Т. VII. – № 1. - С. 135 – 144.
4. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Родионов А.С., Горюнова М.А. Исследование температурных полей в трубах переменного радиуса // Вестник Воронежского государственного технического университета. - 2010. – Т. 6. – № 10. - С. 171 – 178.
5. Ахметова О.В., Кабиров И.Ф., Филиппов А.И. Задача о квазистационарном температурном поле в анизотропном слое с источниками при наличии конвекции // Научно-технический вестник Поволжья. - 2011. – № 5. - С. 9 – 21.
6. Filippov A.I., Akhmetova O.V., Zelenova M.A., Asylbaev M.A. Temperature field in inhomogeneous strongly anisotropic medium with sources // Journal of engineering thermophysics. - 2014. - Volume 23, - Number 2, - pp 158 – 170.
7. Filippov A.I., Achmetova O.V., Zelenova M.A., Krupinov A.G. Investigation of the temperature fields of a gas flow in a well // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. - 2011, - Volume 84, - Number 5, - pp. 1132 – 1147.

8. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Квазистационарное температурное поле в тонком проницаемом анизотропном слое в нулевом асимптотическом приближении // Фундаментальные исследования. - 2015. - № 5-3. - С. 553 - 557.

9. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Способ отыскания первого коэффициента асимптотического разложения задачи о прогреве пласта // Научно-технический вестник Поволжья. - 2015. - № 4. - С. 31 - 34.

Сведения об авторах

Идрисова Гульназ Нуриддиновна, магистр 2 года обучения.
Email: idrisova-1995@mail.ru.

Зеленова Марина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: marina_ag@inbox.ru.

УДК 532.546

Морозов П.Е.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПАРОГРАВИТАЦИОННОГО ДРЕНИРОВАНИЯ

Предложена аналитическая модель разработки залежи сверхвязкой нефти методом парогравитационного дренирования. Исследовано влияние неньютоновских свойств нефти на продуктивность горизонтальной скважины и накопленное паронефтяное отношение.

Ключевые слова: аналитическая модель, сверхвязкая нефть, парогравитационное дренирование, горизонтальная скважина, дебит, паронефтяное отношение.

Morozov P.E.

AN ANALYTICAL MODEL OF STEAM-ASSISTED GRAVITY DRAINAGE PROCESS

An analytical model is proposed for the development of super-viscous oil deposits by the method of steam-assisted gravity drainage. The influence of non-Newtonian properties of oil on the productivity of a horizontal well and the cumulative steam-oil ratio are studied.

Keywords: analytical model, superviscous oil, SAGD, horizontal well, oil production rate, steam/oil ratio.

Введение. Одним из эффективных способов разработки залежей сверхвязких нефтей и природных битумов является метод парогравитационного дренирования (SAGD – steam-assisted gravity drainage). В настоящее время методом SAGD разрабатываются месторождения сверхвязких нефтей Канады, Венесуэлы, Китая. В России метод парогравитационного дренирования применяется на Ашальчинском месторождении в Республике Татарстан и на Лыаельской площади Ярегского месторождения в Республике Коми.

При разработке залежей сверхвязких нефтей и природных битумов по стандартной технологии SAGD используются параллельные ряды нагнетательных-добывающих горизонтальных скважин (рис. 1). Парные горизонтальные скважины бурятся вблизи подошвы пласта на расстоянии 5-10 метров одна над другой. Для создания гидродинамической связи между горизонтальными скважинами пар циркулирует в обеих скважинах в течении нескольких месяцев. Затем верхняя горизонтальная скважина используется для нагнетания пара, а нижняя – для добычи нефти. В результате в пласте образуется расширяющаяся со временем высокотемпературная паровая камера. На ее границе пар конденсируется и вместе с разогретой нефтью под действием силы тяжести дренируется к добывающей горизонтальной скважине. Теоретические исследования и эксперименты на физических моделях процесса SAGD показали, что можно выделить три основные стадии развития паровой камеры [1]. На начальной стадии происходит рост паровой камеры к кровле пласта. Достигнув кровли пласта, паровая камера расширяется в горизонтальном направлении вплоть до смыкания с соседними паровыми камерами (рис. 1).

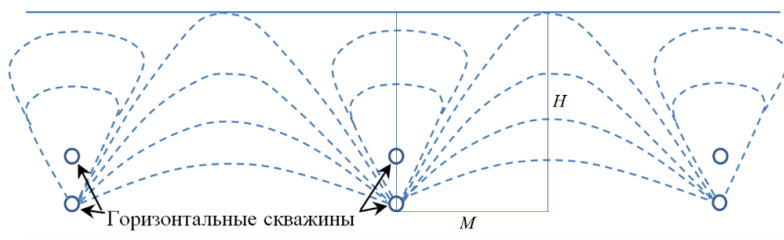


Рис. 1. Схема разработки залежи сверхвязкой нефти системой горизонтальных скважин по технологии SAGD

На заключительной стадии происходит распространение паровой камеры в направлении подошвы пласта с постепенным падением скорости дренирования нефти. В результате в межскважинном пространстве образуются целики нефти, не охваченные воздействием. Наличие таких застойных зон является следствием проявления неньютоновских свойств сверхвязких нефтей.

Неньютоновский характер течения сверхвязких нефтей обусловлен высоким содержанием асфальтенов и высокомолекулярных парафинов. Одной из особенностей таких аномальных нефтей является то, что они начинают «двигаться» только после достижения предельного градиента давления γ , необходимого для преодоления предельного напряжения сдвига τ_0 . Экспериментально установлено, что зависимость γ от τ_0 имеет вид [4]:

$$\gamma = \alpha \frac{\tau_0}{\sqrt{k}},$$

где k – проницаемость, $\alpha = (162 \div 180) \cdot 10^{-4}$.

Известные приближенные модели парогравитационного дренирования основаны на аналитических моделях Р.М. Батлера [1, 3] и Рейса [4] для оценки дебита горизонтальной скважины. При этом полагается, что форма паровой камеры в плоскости, перпендикулярной скважинам, близка к треугольнику, вершина которого совпадает с добывающей горизонтальной скважиной (рис. 2 а). В работах [5, 6] была построена аналитическая модель парогравитационного дренирования, которая объединила три основные стадии развития паровой камеры: рост паровой камеры до кровли пласта, горизонтальное расширение паровой камеры и расширение паровой камеры в направлении подошвы пласта. Как и в моделях Батлера и Рейса, в данной модели дебит горизонтальной скважины рассчитывался в предположении о выполнении линейного закона фильтрации Дарси в изотропной пористой среде. В работах [7, 8] дано обобщение модели Рейса с учетом анизотропии проницаемости пласта.

В данной работе полагается, что нефть дренируется за счет силы тяжести по нелинейному закону фильтрации с предельным градиентом давления в анизотропной пористой среде:

$$w = \begin{cases} \frac{k(\theta)}{\mu} [\rho_0 g \sin \theta - \gamma], & |\rho_0 g \sin \theta| \geq \gamma, \\ 0, & |\rho_0 g \sin \theta| < \gamma, \end{cases}$$

где w – скорость фильтрации; ρ_0 – плотность нефти; θ – угол наклона границы паровой камеры; $k(\theta) = k_v \sin^2 \theta + k_h \cos^2 \theta$ – проницаемость вдоль границы паровой камеры; k_v , k_h – вертикальная и горизонтальная проницаемость пласта; γ – характерное (среднее) значение предельного градиента давления для нефти за контактной поверхностью паровой камеры. В более общем случае предельный градиент давления зависит от температуры, а также может иметь анизотропные свойства [9].

Аналитическая модель роста паровой камеры. На основе закона сохранения массы и нелинейного закона фильтрации с предельным градиентом (1) была получена аналитическая модель парогравитационного дренирования, описывающая основные стадии развития паровой камеры в элементе разработки залежи сверхвязкой нефти. В период роста паровой камеры дебит горизонтальной скважины изменяется по степенному закону:

$$q(t) = 2L \left(\frac{3}{8} \operatorname{tg} \theta^* \phi \Delta S_0 \right)^{\frac{1}{3}} \left(B - \frac{C}{\sin \theta^*} \right)^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{3}},$$

где $B = \frac{k(\theta^*) \alpha g}{a v_s m}$, $C = \frac{k_0 \alpha \gamma}{a v_s \rho_0 m}$, H – эффективная толщина пласта;

L – длина горизонтальной скважины; ΔS_0 – разность начальной и конечной нефтенасыщенности; ϕ – пористость; α – температуропроводность; v_s – кинематическая вязкость нефти при температуре закачиваемого пара; g – ускорение свободного падения; m – безразмерный параметр; a – эмпирическая константа, равная 0.4 [4]. Согласно экспериментальным данным Р. Батлера угол θ^* , образованный границей паровой камеры и подошвой пласта, в период роста паровой камеры до кровли пласта остается неизменным и составляет ≈ 58 градусов [3].

Высота паровой камеры, поднимающейся вверх над добывающей горизонтальной скважиной, определяется выражением:

$$h(t) = \left(\frac{3}{4} \sqrt{\frac{2}{\phi \Delta S_0}} \sqrt{B - \frac{C}{\sin \theta^*} \operatorname{tg} \theta^* t} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Время достижения паровой камерой кровли пласта определяется из уравнения (3). При этом ширина паровой камеры будет равна $W_s^* = \frac{H}{\operatorname{tg} \theta^*}$.

Если положить $k_v = k_h$ и $\gamma = 0$, то выражение (2) приводит к формуле Батлера для оценки дебита горизонтальной скважины в период роста паровой камеры до кровли пласта [1].

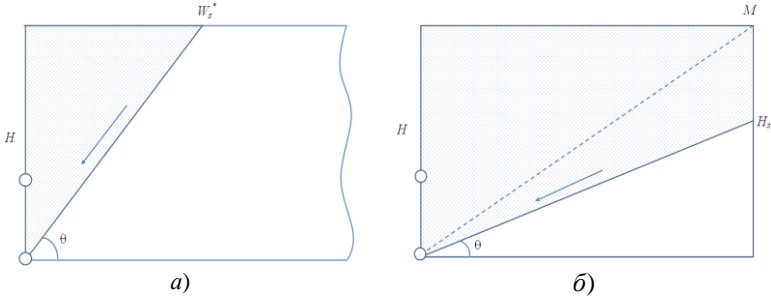


Рис. 2. Схема паровой камеры

В период расширения паровой камеры в горизонтальном направлении дебит горизонтальной скважины определяется из решения дифференциального уравнения относительно ширины паровой камеры W_s :

$$q(t) = 2LA \frac{dW_s}{dt}, \quad \frac{dW_s}{dt} = \sqrt{\frac{1}{A}} \cdot \sqrt{B - \frac{C}{\sin(\theta)}}, \quad W_s^* < W_s \leq M,$$

где $A = \frac{\phi \Delta S_0 H}{2}$, $B = \frac{k(\theta) \alpha g}{a v_s m}$, $C = \frac{k_0 \alpha \gamma}{a v_s \rho_0 m}$, $\theta = \operatorname{arctg} \frac{H}{W_s}$, M –

половина расстояния между соседними парами горизонтальных скважин (рис. 2 б). При $k_v = k_h$ и $\gamma = 0$ дебит горизонтальной скважины в период горизонтального расширения паровой камеры остается постоянным, выражение (4) при этом совпадает с формулой Рейса [4].

В период расширения паровой камеры в направлении подошвы пласта дебит горизонтальной скважины определяется из решения дифференциального уравнения относительно H_s :

$$q(t) = 2LMA \frac{dH_s}{dt}, \quad \frac{dH_s}{dt} = -\sqrt{\frac{BH_s}{M^2 A} - \frac{C}{MA \cos(\theta)}}, \quad H \geq H_s \geq H_s^*,$$

где $H - H_s$ – длина общей границы соседних паровых камер (рис. 3

б), $\theta = \arctg \frac{H_s}{M}$, $H_s^* = M \cdot \operatorname{tg}(\theta_*)$ – предельное значение H_s (высота застойной зоны). Предельный угол наклона границы паровой камеры

$\theta_* = \arcsin\left(\frac{\gamma}{\rho_0 g}\right)$. При достижении паровой камеры своего

предельного положения процесс парогравитационного дренирования прекращается. Отметим, что если $k_v = k_h$ и $\gamma = 0$, то дебит горизонтальной скважины в этот период изменяется линейно [5, 6].

Закон фильтрации с предельным градиентом давления (1) представляет собой идеализацию фильтрационных аномалий, а само значение предельного градиента давления γ является динамической характеристикой, зависящей от температуры. Для учета возможных «допороговых» течений вместо закона фильтрации с предельным градиентом давления (1) был также рассмотрен кусочно-линейный закон фильтрации [2]:

$$w = \begin{cases} \frac{k(\theta)}{\mu} [\rho_0 g \sin \theta - \gamma], & |\rho_0 g \sin \theta| \geq \frac{\gamma}{1 - \varepsilon}, \\ \frac{\varepsilon k(\theta)}{\mu} \rho_0 g \sin \theta, & |\rho_0 g \sin \theta| < \frac{\gamma}{1 - \varepsilon}, \end{cases}$$

где $\frac{\varepsilon k}{\mu}$ – допороговая подвижность, $\varepsilon < 1$. В этом случае после

достижения границей паровой камеры угла наклона θ_* процесс парогравитационного дренирования не прекратится и дебит горизонтальной скважины будет продолжать падать до момента полной выработки пласта.

Накопленное паронефтяное отношение. Основным показателем эффективности паротеплового воздействия является коэффициент накопленного паронефтяного отношения [3, 4],

который определяется как отношение накопленного расхода пара S

к накопленному дебиту нефти $O = \int_0^t q(\tau) dt$:

$$CSOR = \frac{S}{O}.$$

Накопленный расход пара S вычисляется как отношение накопленной теплоты H_t к скрытой теплоте конденсации пара H_l .

В свою очередь H_t является суммой теплоты в паровой камере и суммарных потерь тепла через кровлю пласта и боковые поверхности паровой камеры. Теплота паровой камеры определяется выражением:

$$H_c = FC_{vr}(T_s - T_i),$$

где F – площадь паровой камеры, C_{vr} – теплоемкость пласта.

Потери тепла через кровлю пласта выражаются в виде [11]:

$$H_o = \frac{8}{3} W_s (T_s - T_i) \sqrt{\frac{k_t C_{vo} t}{\pi}},$$

где k_t и C_{vo} – теплопроводность и теплоемкость кровли. Потери тепла через боковые границы паровой камеры составляют примерно одну треть от потерь тепла через кровлю пласта [11].

Результаты расчетов. Далее рассматривается модель продуктивного пласта с параметрами, характерными для залежи сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения [5]:

$k = \sqrt{k_h k_v} = 2.5 \text{ мкм}^2$, $\phi = 0.3$, $\Delta S_0 = 0.47$, $H = 25 \text{ м}$, $L = 400 \text{ м}$, $M = 50 \text{ м}$, $\alpha = 0.03 \text{ м}^2/\text{сут}$, $v_s = 0.8 \text{ м}^2/\text{сут}$, $m = 4$, $\gamma = 1000 \text{ Па/м}$, $\varepsilon = 0.2$. В расчетах использовалась средняя относительная проницаемость нефти 0.4 [1].

Результаты расчетов дебита горизонтальной скважины и накопленного паронефтяного отношения при различных значениях

параметра анизотропии пласта $\beta = \sqrt{\frac{k_h}{k_v}}$ представлены на рис. 3.

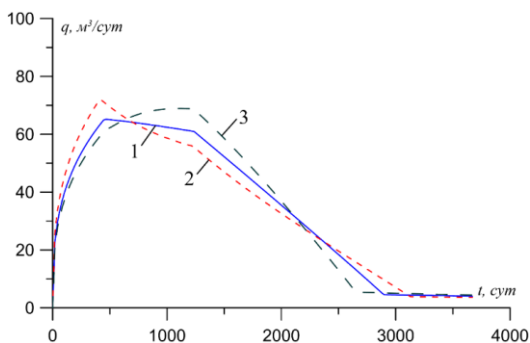


Рис. 3. Влияние анизотропии проницаемости пласта на дебит горизонтальной скважины (1 – $\beta = 1$; 2 – $\beta = 0.4$; 3 – $\beta = 1.4$)

Видно, что анизотропия проницаемости пласта оказывает существенное влияние на динамику притока нефти к горизонтальной скважине на всех этапах роста паровой камеры. В меньшей степени параметр анизотропии пласта влияет на накопленное паронефтяное отношение (рис. 4).

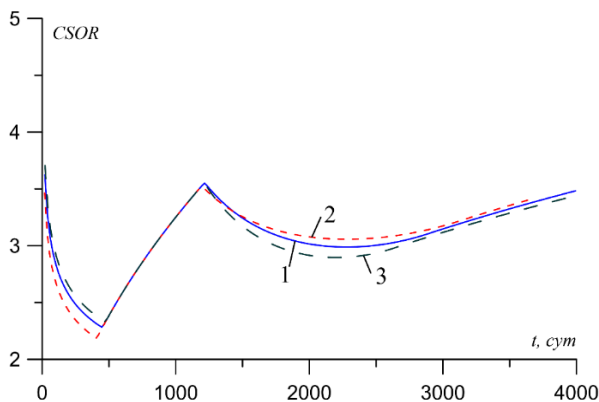


Рис. 4. Влияние анизотропии проницаемости пласта на накопленное паронефтяное отношение (1 – $\beta = 1$; 2 – $\beta = 0.4$; 3 – $\beta = 1.4$)

Заключение. Предложена аналитическая модель для расчета дебита горизонтальной скважины и накопленного паронефтяного отношения в элементе разработки залежи сверхвязкой нефти методом

парогравитационного дренирования. Исследовано влияние предельного градиента давления и анизотропии проницаемости на производительность горизонтальной скважины при парогравитационном дренировании. Предложенная аналитическая модель может быть использована при проектировании и анализе разработки залежей сверхвязких нефтей и природных битумов методом парогравитационного дренирования.

Библиографический список

1. Батлер Р.М. Горизонтальные скважины для добычи нефти, газа и битумов. - М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010. - 536 с.
2. Бернадинер М.Г., Ентов В.М.. Гидродинамическая теория фильтрации аномальных жидкостей. - М.: Наука, 1975. - 199 с.
3. Butler R.M. Thermal recovery of oil and bitumen. New Jersey: Prentice Hall, 1991. - 528 p.
4. Reis J.C. A steam-assisted gravity drainage model for tar sands: linear geometry // J. Can. Pet. Tech. - 1992. - Vol. 31. - №10, - p. 14 – 20.
5. Хайруллин М.Х., Морозов П.Е., Шамсиев М.Н., Абдуллин А.И. Оценка дебита горизонтальной скважины при разработке залежи сверхвязкой нефти методом парогравитационного дренирования // Инженерно-физический журнал. - 2014. - Т. 87. - № 4. - С. 865 – 870.
6. Хисамов Р.С., Морозов П.Е., Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н., Абдуллин А.И. Аналитическая модель разработки залежи сверхвязкой нефти методом парогравитационного дренажа // Нефтяное хозяйство. - 2015. - № 2. - С. 62 – 64.
7. Azom N., Srinivasan S. Azom N. Modeling the effect of anisotropy on the steam-assisted gravity drainage (SAGD) process // Proceedings of the Canadian unconventional resources conference. - Canada, Alberta. 15-17 Nov. - 2011. - p. 1 – 12.
8. Wei S., Cheng L., Huang S., Huang W., Zhang H. Production performance prediction during steam assisted gravity drainage process in anisotropic reservoirs // Int. J. Oil, Gas and Coal Technology. - 2015. - Vol. 9, - № 1, - p. 14 – 38.
9. Дмитриев Н.М., Максимов В.М., Мамедов Т.М. Законы фильтрации с предельным градиентом в анизотропных пористых средах // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. - 2010. - № 2. - С. 65 – 72.
10. Azad A., Chalaturnyk R. Application of analytical proxy models in reservoir estimation for SAGD process: UTF-Project case study // J. Can. Pet. Tech. - Vol. - 53, - №3, - p. 219 – 232.

11. Miura K., Wang J. An analytical model to predict cumulative steam/oil ratio (CSOR) in thermal-recovery SAGD process // J. Can. Pet. Tech. - 2012. - Vol. 51, - №4, - p. 268 – 275.

Сведения об авторах

Морозов Петр Евгеньевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИММ ФИЦ КазНЦ РАН. Email: morozov@imm.knc.ru.

УДК 004.942

**Родионов А.С., Фархутдинов Р.И., Хусаинов И.Р.
УЧЕТ ГЕОМЕТРИИ СЕЧЕНИЯ СКВАЖИНЫ ПРИ
МОДЕЛИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ПОТОКЕ
НЕФТИ**

Представлен программный модуль для выявления температурных аномалий, обусловленных наличием участков с возможным изменением диаметра нефтяной скважины. В основу модуля положено решение основной задачи термокаротажа с учетом изменения диаметра скважины «в среднем точным» асимптотическим методом.

Ключевые слова: температурное поле, изменение диаметра, асимптотический метод.

**Rodionov A.S., Farkhutdinov R. I., Husainov I. R.
THE ACCOUNT OF GEOMETRY OF THE WELL DECISION
FOR THE MODELING OF THE TEMPERATURE FIELD IN THE
OIL FLOW**

A software module is presented to detect temperature anomalies caused by the presence of areas with a possible change in the diameter of the oil well. The module is based on the solution of the main problem of thermal logging taking into account the change in the borehole diameter "on an average accurate" asymptotic method.

Keywords: temperature field, change in diameter, asymptotic method.

Диагностика [1-3] нефтяных скважин с использованием методов скважинной термометрии позволяет проверить скважину на наличие различных аномальных отклонений температуры от нормального

режима работы. Одной из причин, способных исказить результаты скважинной термометрии является изменение диаметра скважины вследствие различных эффектов [4-6]. Для учета этих эффектов создан программный модуль, позволяющий моделировать температурное поле в скважине с возможным изменением радиуса. Далее описывается работа этого модуля.

Идею работы модуля иллюстрирует рис. 1. Результаты показаний с датчиков размещаются в базе данных. Данная функция предоставляет возможность запрашивать эти данные для наглядного изображения в графическом виде, что позволит осуществить сравнение теоретической и экспериментальной кривых с целью анализа результатов термометрии [7].



Рис. 1. Взаимодействие программного комплекса со средствами температурных исследований

Интерфейс ПО выглядит следующим образом (рис. 2). Для построения теоретической кривой необходимо:

- 1) Выбрать месторождение и номер скважины (затем отобразятся параметры скважины);
- 2) Заполнить переменные « t », « hd », « r »;
- 3) Указать среду, окружающую скважину.

После нажатия на кнопку «Построение теоретической кривой» производится построение графика [8].

Получение значений для построения экспериментальной кривой производится путем импорта результатов измерений из Excel файла в базу данных ПО.

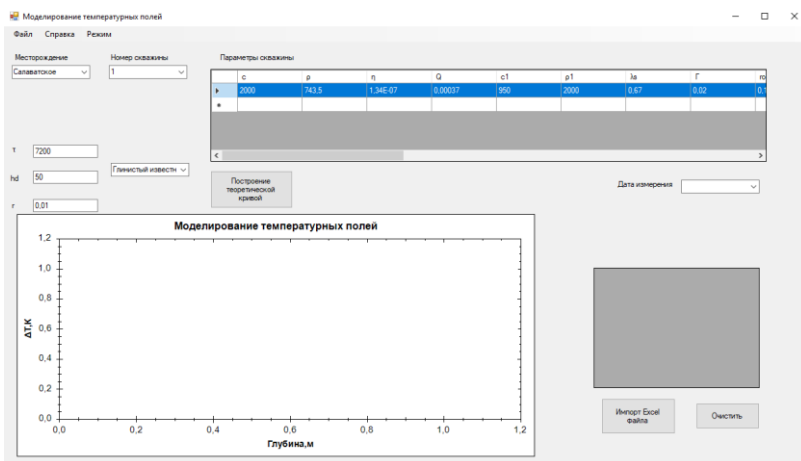


Рис. 2. Интерфейс ПО

На рис. 3 изображены результаты построения температурных зависимостей описываемого комплекса при различных средах. Относительно пользовательских параметров на графике изображаются теоретические кривые.

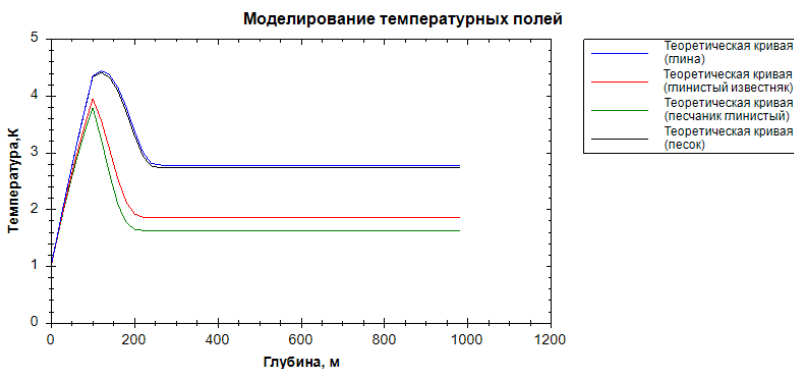


Рис. 3. Результаты построения теоретических кривых при различных средах

Представлены четыре кривые, изображающие динамику температурного поля в скважине для различных сред: глинистый

известняк, глины, песчаник глинистый, песок. Расчеты проведены при следующих параметрах (табл. 1):

Таблица 1. Параметры расчета построения кривых

Наименование параметра	глинистый известняк	глина	песчаник глинистый	песок
глубина(z), м	0-1000	0-1000	0-1000	0-1000
дебит(Q), м ³ /сут	50	50	50	50
радиус (r), м	1,5	1,5	1,5	1,5
плотность(ρ), кг/м ³	2400	2000	1800	1500
теплопроводность (λ), Вт/мК	2	0,67	3,4	1,13
теплоемкость(c), Дж/К	840	950	920	790

Таким образом данный программный комплекс способен повысить скорость и эффективность температурных исследований скважины путем учета новых эффектов.

Библиографический список

1. Filippov A.I., Akhmetova O.V., Rodionov A.S. Quasi-one-dimensional nonstationary temperature field of a turbulent flow in a well // Journal of Engineering Thermophysics. - 2012. - Т. 21. - № 3. - С. 167 - 180.
2. Левина Т.М., Бажанова Т.В. Удаленное предоставление производственной информации по запросу пользователя // Сборник тезисов докладов VI Научно-технической конференции молодых специалистов ООО «БашНИПИнефть». - 2016. - С. 115 - 116.
3. Ураксеев М.А., Левина Т.М., Шамаев Ф.Ф., Кулябин А.С. Разработка волоконно-оптических систем для учета, мониторинга и прогнозирования работы высоковольтного оборудования в СУБД с web-интерфейсом // Электротехнические и информационные комплексы и системы. - 2015. - Т. 11. - № 1. - С. 97 - 103.
4. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Родионов А.С. Асимптотическое осреднение температуры турбулентного потока в скважине // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. - 2012. - № 4. - С. 6 - 13.
5. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Родионов А.С. Температурные поля ламинарных и турбулентных потоков жидкости в скважинах: монография // Министерство образования и науки Российской федерации; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». - Уфа, - 2013.

6. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Родионов А.С., Горюнова М.А. Исследование температурных полей в трубах переменного радиуса // Вестник Воронежского государственного технического университета. - 2010. - Т. 6. - № 10. - С. 171 - 178.

7 Филиппов А.И., Ахметова О.В., Зеленова М.А., Родионов А.С. Задача термокаротажа с заданным радиальным профилем скорости нефтяного потока в стволе скважины // Инженерно-физический журнал. – 2013. - Т. 86. - № 1. - С. 172 - 190.

8 Родионов А.С., Фархутдинов Р.И., Хусаинов И.Р. Программный комплекс моделирования температурных полей в скважине // Информационные технологии. Проблемы и решения. - 2017. - № 1 (4). - С. 27-30.

Сведения об авторах

Родионов Артём Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры ОНД СФ УГНТУ. E-mail: artrodionov@mail.ru.

Фархутдинов Рамиль Ильдарович, студент СФ УГНТУ. E-mail: rareg_button@mail.ru.

Хусаинов Ильнар Рамилевич, студент СФ УГНТУ. E-mail: ilnar.khusainov.98@mail.ru.

УДК 517.956.4

Тахиров Ж.О.

НЕЛИНЕЙНАЯ ЗАДАЧА СО СВОБОДНОЙ ГРАНИЦЕЙ В МАТЕРИАЛАХ СТОРМА

Рассмотрим затвердевание жидкого металла, занимающего бесконечное полупространство. Мы предполагаем, что металл обладает нелинейными тепловыми характеристиками, так что теплоемкость $a(T)$ и теплопроводность $b(T)$ удовлетворяет условию Сторма. Исследуется поведение свободной границы. Доказаны теоремы единственности и существования.

Ключевые слова: свободная граница, принцип максимума, априорные оценки.

Takhirov J.O.

THE NONLINEAR FREE BOUNDARY PROBLEM IN STORM'S MATERIALS

We consider the solidification of a liquid metal occupying the infinite half space. We assume that the metal exhibits nonlinear thermal characteristics such that heat capacity $a(T)$ and thermal conductivity $b(T)$ satisfy Storm's condition. The behavior of the free boundary is investigated. Uniqueness and existence theorems are proved.

Keywords: free boundary, maximum principle, a priori estimates.

В работе [1] М. Storm установил, что в обычных металлах некоторые коэффициенты ($a(u)$ - удельная теплоемкость, $b(u)$ - коэффициент теплопроводности) нелинейной теплопроводности обладают свойством

$$\frac{\frac{d}{du} \sqrt{\frac{a(u)}{b(u)}}}{a(u)} = \lambda = \text{const} > 0.$$

Задача типа Стефана для таких уравнений исследованы во многих работах, где построены автомодельные решения (свободная граница построена в виде $x = \alpha\sqrt{t}$) и проведены некоторые численные эксперименты.

В настоящей работе мы исследуем задачу со свободной границей без начальных условий в следующей постановке.

Постановка задачи. Требуется найти пару функций $(s(t), u(t, x))$, такую, что функция $s(t)$ непрерывно дифференцируема на отрезке $0 < t \leq T, s(0) = 0, s(t) > 0$, а функция $u(t, x)$ в $D_T = \{(t, x): 0 < t \leq T, 0 < x < s(t)\}$ удовлетворяет уравнению $u_t = (u^{-2} u_x)_x, (t, x) \in D_T,$ (1)

непрерывна в D_T вместе с производной $u_x(t, x)$ и удовлетворяет условиям

$$u_x(t, 0) = \alpha u^2(t, 0), \quad 0 < t \leq T, \quad (2)$$

$$u_x(t, s(t)) = 0, \quad 0 < t \leq T, \quad (3)$$

$$u(t, s(t)) = g(s(t)), \quad 0 < t \leq T, \quad (4)$$

Здесь $\alpha < 0$ - постоянная, $g(x) > 0$ определена и непрерывна в промежутке $0 \leq x \leq x_0, 0 < s(t) < x_0$.

Исследования проводятся по следующей схеме. Сначала при помощи некоторых преобразований (годографы) задача сведется к задаче со свободной границей для новой функции $v(t, y)$ в некоторой нестандартной области для уравнения теплопроводности, а затем распрямля левую известную границу получается задача без начального условия с однородным граничным условием третьего рода для параболического уравнения с одним младшим членом.

Устанавливаются некоторые первоначальные априорные оценки для $v(t, y)$, а затем доказывается теорема единственности решения.

Далее рассматривается задача с начальным условием и эта задача сведется к задаче типа Стефана. Доказывается их эквивалентность. Для решения задачи типа Стефана установлены априорные оценки Шаудеровского типа и на их основе доказана теорема существования. При этом для неизвестной границы установлены двусторонние оценки при помощи известных кривых, которые дают поведение неизвестной границы при $t \rightarrow 0$.

В конце доказана, что при неограниченном возрастании времени свободная граница стремится к некоторой постоянной.

Известно, что теплопроводность в высокополимерных системах и в материалах (металлах) типа M.Storm описывается уравнением (1).

В работе [2] для уравнения (1) рассмотрена краевая задача в полупрямой и она сведена к интегральному уравнению Вольтерра, который решен методом последовательных приближений.

Библиографический список

1. Storm M.L. Heat conduction in simple metals // J.Appl.Phys. - 1951. – Vol.22. – № 7. – P. 940 – 951.
2. Де Лилло С. и др. Решения нелинейной задачи теплопроводности на полупрямой // ТМФю - 2007. – Т.152. – № 1. – С.58 - 65.

Сведения об авторах

Тахиров Жозил Останович, доктор физико-математических наук, профессор, Институт Математики АН РУз. Email: prof.takhirov@yahoo.com.

УДК 536.242

Филиппов А.И., Ахметова О.В., Ковальский А.А., Кабиров И.Ф.

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ НЕФТЕГАЗОВОГО ПЛАСТА
ПОСЛЕ ПРЕКРАЩЕНИЯ ФИЛЬТРАЦИИ
ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩЕГО РАСТВОРА**

Аннотация получено асимптотическое решение задачи о температурном поле, возникающем при выдержке химически активного растворителя в слоисто-неоднородном, ортотропном пласте. Учтены возмущения температуры, вызванные предшествующими технологическими процессами, что позволяет использовать полученное решение для расчетов в условиях многократного циклического воздействия. Источниками возмущений температуры выступают выделение тепла за счет химической реакции и изменение температуры закачиваемого в пласт раствора кислоты, поэтому полученное решение охватывает также круг процессов термокислотного воздействия. Реализованный способ построения решения является развитием «в среднем точного» асимптотического метода, предложенного авторами, применительно к задачам с ненулевыми начальными условиями. Приведены результаты расчетов пространственно-временных распределений температуры при технологической выдержке закаченного водного раствора соляной кислоты в карбонатосодержащий пласт.

Ключевые слова: технологическая выдержка, «в среднем точный» асимптотический метод, остаточный член, осреднение, нулевой коэффициент разложения.

Filippov A.I., Akhmetova O.V., Kowalski A.A., Kabirov I.F.

**FIELD OF THE FORMATION AFTER TERMINATION OF
THE FILTRATION OF THE HEAT GENERATING SOLUTION**

Abstract the asymptotic solution of the problem of the temperature field, which occurs during exposure of a chemically active solvent in a layered inhomogeneous, orthotropic layer, is obtained. Temperature perturbations caused by previous technological processes are taken into account, which allows using the obtained solution for calculations under conditions of multiple cyclic effects. The sources of temperature disturbances are the heat release due to the chemical reaction and the

change in the temperature of the acid solution injected into the formation, so the obtained solution also covers the range of thermal acid impact processes. The implemented method of solution construction is the development of the "on average accurate" asymptotic method proposed by the authors in relation to the problems with non-zero initial conditions. The results of calculations of spatio-temporal distributions of temperature at technological support of the injected aqueous solution of hydrochloric acid in the carbonate-containing layer are presented.

Key words: technological exposure, "on the average exact" asymptotic method, the residual term, averaging, zero coefficient of expansion.

Введение. В литературе технологической выдержкой называют процесс, который наступает после доставки активного реагента вглубь карбонатного пласта. В качестве активного реагента могут выступать, например, закачиваемые водные растворы кислот и радиоактивные изотопы.

Возмущение температурных полей в карбонатных пластах на этапе выдержки складывается за счет возмущений, наследуемых от этапа закачки [4], тепловых эффектов от химической реакции или радиоактивного распада [1].

В работах [1-4] рассматриваются и решаются задачи как численно, так и аналитически, недостаток этих работ заключается в пренебрежении эффекта от предшествующих технологических воздействий, в частности от этапа закачки.

Поставленная задача решалась модификацией «В среднем точный» асимптотического метода, для задач сопряжения с условиями Коши, данный метод получил широкое применение в работах [1-4].

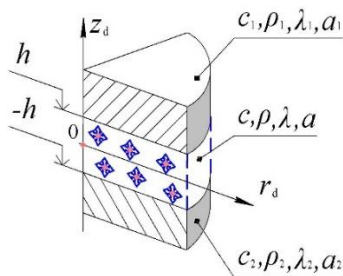


Рис. 1. Геометрия задачи

1. Постановка задачи.

Технологический процесс кислотного воздействия на карбонатсодержащий пласт носит циклический характер: выдержка следует за этапом закачки (или отбора) соляно-кислотного раствора. Поэтому будем считать, что температура в начальный момент времени

отличается от геотермической в пластах на величину $D(r, z_d)$, $D_1(r, z_d)$, $D_2(r, z_d)$ – соответственно.

$$\begin{aligned}\theta|_{t=0} &= D(r, z_d) + \theta_0 - \Gamma z_d, \\ \theta_1|_{t=0} &= D_1(r, z_d) + \theta_0 - \Gamma h - \Gamma_1(z_d - h), \\ \theta_2|_{t=0} &= D_2(r, z_d) + \theta_0 + \Gamma h - \Gamma_2(z_d + h),\end{aligned}\quad (1)$$

где $\Gamma = q_z / \lambda_z$, $\Gamma_1 = q_z / \lambda_{z1}$, $\Gamma_2 = q_z / \lambda_{z2}$, q_z – z -составляющая естественного теплового потока Земли.

Таким образом, начальное условие в задаче отличается от рассмотренных ранее, поскольку чаще всего начальные возмущения температуры не учитывались. Это, прежде всего, объясняется тем, что учет начальных условий сильно усложняет процесс построения решения.

Математическая постановка температурной задачи для всех областей представляется уравнением теплопроводности, причем для средней области – с источниками q_d , вызванными химическими реакциями или радиоактивным распадом

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = a_{r1} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta_1}{\partial r} \right) + a_{z1} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial z^2}, \quad z > h, \quad r > 0, \quad t > 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = a_{r2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta_2}{\partial r} \right) + a_{z2} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial z^2}, \quad z < -h, \quad r > 0, \quad t > 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{q_d}{c\rho} = a_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + a_z \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad |z| < h, \quad r > 0, \quad t > 0. \quad (4)$$

На границе заданы условия равенства температур и тепловых потоков

$$\theta|_{z=h} = \theta_1|_{z=h}, \quad \lambda_z \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=h} = \lambda_{z1} \frac{\partial \theta_1}{\partial z} \Big|_{z=h}, \quad (5)$$

$$\theta|_{z=-h} = \theta_2|_{z=-h}, \quad \lambda_z \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=-h} = \lambda_{z2} \frac{\partial \theta_2}{\partial z} \Big|_{z=-h}. \quad (6)$$

Температурные возмущения в начальный момент времени определяются предыдущей историей тепловых воздействий (1), а условие на бесконечности представлено в виде

$$\begin{aligned} \lim_{r+|z| \rightarrow \infty} \theta &= \theta_0 - \Gamma z_d, \quad \lim_{r+|z| \rightarrow \infty} \theta_1 = \theta_0 - \Gamma h - \Gamma_1(z_d - h), \\ \lim_{r+|z| \rightarrow \infty} \theta_2 &= \theta_0 + \Gamma h - \Gamma_2(z_d + h) \\ \theta_2|_{t=0} &= D_2(r, z_d) + \theta_0 + \Gamma h - \Gamma_2(z_d + h). \end{aligned} \quad (7)$$

Нижние индексы $i = 1$ и 2 относятся к параметрам первой и второй среды соответственно, а нижний индекс d соответствует размерным величинам. Решение предполагается ограниченным и симметричным на оси z . Выражение для функции плотности источников q в уравнении (4) находится из соответствующей химико-гидродинамической задачи.

На рисунках 2–4 представлены нормированные на максимальное значение температуры \tilde{T} изотермы поля начальных возмущений, при $T_0 = 0$, $Q(r) = 0$. Рисунки дают представление о динамике пространственных изменений поля, вызванных предшествующими выдержке технологическими процессами, представленными в рассматриваемой модели начальными возмущениями температуры. В расчетах приняты следующие параметры: $\alpha = 1$, $\chi = 1$, $\lambda = 1$, $Fi_+ = 1$, $J = 30$. Температурные возмущения вызванные предшествующими технологическими операциями описываются формулами $T_p = T_0 \cdot e^{-r}$, $T_{p1} = T_0 \cdot e^{-r-z+1}$, $T_{p2} = T_0 \cdot e^{-r+z+1}$. На рисунках 2–4, а изображены пространственные зависимости температуры от координат r и z , а на 2–4, б плоское изображение линий равной температуры того же, что и на а, температурного поля. Сопоставление этих зависимостей обеспечивает более наглядное представление полей температуры.

В расчетах принято, что максимальное значение начального возмущения температуры локализовано в скважине в интервале пласта ($r = 0$, $-1 < z < 1$). Кривые для малых времен закачки $Fo = 0.1$, представленных на рисунке 2, свидетельствуют о максимальном значении температуры и составляет 0.9 амплитуды исходного температурного возмущения.

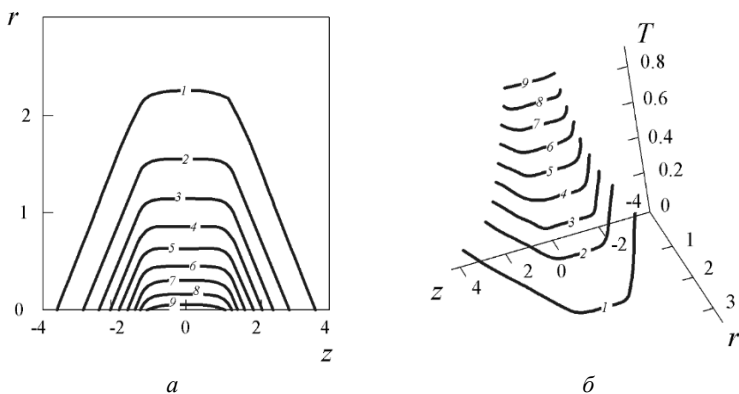


Рис. 2. Изотермы поля, начальных возмущений при $Fo = 0.1$: 1 – $T/\tilde{T} = 0.1$; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4; 5 – 0.5; 6 – 0.6; 7 – 0.7, 8 – 0.8, 9 – 0.9

Рис. 3 свидетельствует о распространении максимального значения температуры по толщине пласта до $z = 3.8$ при $r = 2.1$, с уменьшением их величины.

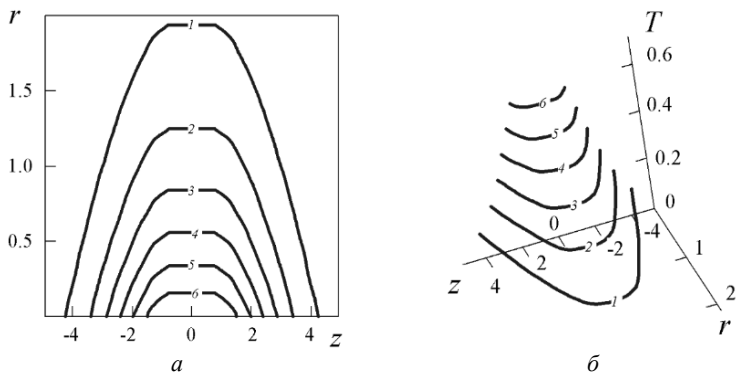


Рис. 3. То же, что и на рис. 2 при $Fo = 1$: 1 – $T/\tilde{T} = 0.14$; 2 – 0.28; 3 – 0.42; 4 – 0.56; 5 – 0.7; 6 – 0.84

С увеличением времени закачки $Fo = 10$ (рис. 4) увеличивается толщина прогрева пласта до $z = 10.0$ при $r = 1.8$, уменьшаясь по величине до $T/\tilde{T} = 0.36$.

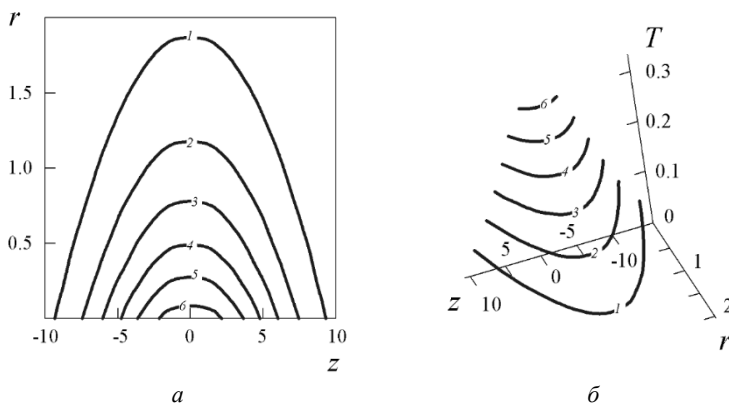


Рис. 4. То же, что и на рис. 2 при $Fo = 10$: 1 – $T/\tilde{T} = 0.06$; 2 – 0.12; 3 – 0.18; 4 – 0.24; 5 – 0.30; 6 – 0.36

Анализ результатов расчетов пространственных зависимостей температуры в различные моменты времени показывает, что максимум возмущения температурного поля в проницаемом пласте достигается вблизи скважины, с увеличением времени температурные возмущения распространяется по толщине пласта уменьшаясь по величине.

Библиографический список

1. Филиппов А.И., Михайлов П.Н., Пестова Н.В., Крупинов А.Г. Температурные поля при кислотной обработке нефтяных пластов // Теоретические основы химических технологий. – 2008, - Том 42. - № 5. – С.570 - 578.
2. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Применение асимптотического метода в задаче о тепловом воздействии на нефтегазовые пласты // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2015, - № 2-1. – С.27 - 29.
3. Ахметова О.В. Применение асимптотического метода в задаче о тепловом воздействии на нефтегазовые пласты // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика, – 2016. - Том 2. - №3. – С.10 - 23.
4. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Ковальский А.А., Кабиров И.Ф. Асимптотическое представление температурного поля на стадиях закачки при циклической кислотной обработке пласта // Инженерно-физический журнал. -2016 – Т. 89 - №6 – С.738 - 752.

5. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. – М.: «Высшая школа», 1965 – 466 с.

Сведения об авторах

Филиппов Александр Иванович, доктор технических наук, профессор СФ БашГУ. E-mail: alex@filippov.us, physgpi@str.ru.

Ахметова Оксана Валентиновна, кандидат физико-математических наук СФБашГУ. E-mail: ahoksana@yandex.ru.

Ковальский Алексей Алексеевич, кандидат физико-математических наук, директор СФБашГУ. E-mail: aakov68@mail.ru.

Кабилов Ильшат Файзелькавиевич аспирант СФ БашГУ. E-mail: kabirov.ilshat@bk.ru.

УДК 532.7

Филиппов А.И., Ковальский А.А., Кабилов И.Ф. ПОЛЕ ПОРИСТОСТИ КАРБОНАТНОГО ПЛАСТА НА ЭТАПЕ ВЫДЕРЖКИ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ КИСЛОТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Рассмотрена задача о полях веществ с учетом химической реакции применительно к этапу технологической выдержки после прекращения закачки раствора соляной кислоты в карбонатный пласт. Найдены аналитические решения для определения пористости карбонатного скелета и плотности раствора соляной кислоты с учетом предшествующих технологических процессов. Построены приближенные формулы, пригодные для практических расчетов процесса кислотного воздействия. Дан анализ результатов вычислительных экспериментов процесса кислотного воздействия и показано, что полученные зависимости могут быть использованы для расчетов циклического воздействия на нефтегазовые коллекторы, осуществляемого для увеличения нефтеотдачи.

Ключевые слова: технологическая выдержка, плотность раствора соляной кислоты, пористость, постоянная химической реакции, порядок реакции, геометрия пор.

Filippov A.I., Kovalsky A.A., Kabirov I.F.

MATHEMATICAL MODEL OF COLLECTOR POROUS FIELDS AT STAGE OF EXTRACTION UNDER CYCLE-ACID EFFECTS

Abstract: A mathematical model of the chemical reaction has been developed with reference to the stage of technological aging after the injection of the hydrochloric acid solution into the carbonate layer is stopped. The analytical solutions have been found for determining the porosity of the carbonate skeleton and the density of the hydrochloric acid solution taking into account the previous technological processes. The approximate formulas suitable for practical calculations of the acid effect process have been constructed. The analysis of the results of computational experiments of the acid effect process has been given and it is shown that the obtained dependences can be used to calculate the cyclic effect on oil and gas reservoirs that is carried out to increase oil recovery.

Key words: mathematical model, computational experiment, chemical reaction, density of hydrochloric acid solution, porosity, technological aging.

В [1] получено решение химико-гидродинамической задачи об изменении раствора соляной кислоты в околоскважинном пространстве в процессе доставки раствора соляной кислоты вглубь карбонатного пласта. Указанное решение может быть использовано для расчетов параметров циклической обработки. В данной статье получено решение задачи и соответствующие зависимости, в том числе приближенные, плотности кислоты, пористости и продуктов реакции, которые могут быть использованы при расчетах для случая многократной обработки.

Растворение карбонатного скелета кислотой происходит в результате гетерогенной химической реакции. Основы кинетики гетерогенных реакций заложены в работах А. Фика, Ю.Е. Богуского, Н.Н. Каяндера, В. Спринга, А.Н. Щукарева [3]. А. Нойес, В. Уитни (1897 г.), Е. Бруннер (1903 г.), В. Нерст и др. предложили диффузную теорию. В дальнейшем результаты по кинетике гетерогенных реакций развиты в работах К.В. Кинга, В.М. Гортикова, А.Б. Здановского, Е.А. Мелвина-Хьюза, П.К. Уэйла, К. Ландау, Д.А. Франк-Каменецкого и В.Г. Левича [3, 4].

Успешность этапа выдержки определяется такими параметрами как необходимый объем кислотного раствора, время выдержки, геометрия пор и т.д. На основе практического опыта Б.М. Сучковым,

Э.М. Шайхутдиновой и исследователями фирмы Shlumberger Services рекомендованы эмпирические формулы для определения объема раствора кислоты на этапе выдержки [5]. В работе [6] исследованы температурные поля, возникающие при взаимодействии кислоты с карбонатным скелетом.

Математический прогноз времени выдержки кислотного состава в карбонатном коллекторе был сделан *М.И. Максимовым* [5]. В рассмотренных работах не учитывается процесс растворения карбонатной породы на предшествующих выдержке технологических процессах, что является их главным недостатком.

Математическая постановка задачи в зоне реакции $r < R$ представляется уравнениями неразрывности:

- для кислоты

$$\frac{d(m\rho_a)}{dt} = -k\alpha(m)\rho_a^l = -kq, \quad (1)$$

- для скелета пористой среды

$$\frac{dm}{dt} = \alpha(m) \frac{\rho_a^l}{\rho_s} = \frac{q}{\rho_s}, \quad (2)$$

- для продуктов реакции

$$\frac{d(m\rho_n)}{dt} = k_n \alpha(m) \rho_a^l, \quad (3)$$

где $l = 1, 2$ для реакции первого и второго порядка соответственно, $n = 1, 2$ для продуктов реакции $CaCl_2$ и H_2CO_3 соответственно, $\alpha(m)$ – фактор скорости реакции, который определяется ниже. Начальные условия задаются в виде

$$m|_{t=0} = m_0(r); \quad \rho_a|_{t=0} = \rho_{a0}(r). \quad (4)$$

Заметим, что эта задача также отличается от рассмотренных ранее наличием начального условия для пористости, зависящей от начальной координаты $m_0(r)$, которая определяется предшествующими процессами. Для реакции первого порядка:

$$\int_{m_0(r)}^m \frac{m' dm'}{\left(m' - m_0(r) \left(1 + \frac{\rho_{a0}(r)}{k\rho_s} \right) \right) \alpha(m')} = -kt, \quad (5)$$

$$\rho_a = \rho_s k \left(\frac{m_0(r)}{m} \left(1 + \frac{\rho_{a0}(r)}{k \rho_s} \right) - 1 \right). \quad (6)$$

Упрощенное решение представляется как

$$m - m_0(r) = \frac{m_0(r)}{\left(1 + \frac{k \rho_s}{\rho_{a0}(r)} \right)} \left[\sqrt{1 + 2\alpha k \left(1 + \frac{\rho_{a0}(r)}{k \rho_s} \right) \frac{t}{m_0(r)} - 1} \right]. \quad (7)$$

Выражение для вычисления плотности кислоты при этом не изменяется.

На рисунке 1 и 2, *a* – *г* изображены графики зависимости пористости карбонатного скелета и плотности раствора соляной кислоты от времени на этапе технологической выдержки после предшествующей закачки на расстояниях $r = 0.1, 0.15, 0.2$ и 0.3 м от оси скважины. Расчеты начальных значений пористости и плотности кислоты осуществлены по формулам, приведенным в работе [1], при следующих параметрах: скорость предшествующей закачки $D = 5 \times 10^{-5}$ м³/с, время закачки 3600 с, плотность закачиваемого раствора соляной кислоты $\rho_a = 104.7$ кг/м³, плотность карбонатной породы $\rho_s = 2600$ кг/м³, пористость до начала закачки принята независимой от радиальной координаты и равной $m = 0.1$, постоянная химической реакции равна $\alpha = 1 \times 10^{-3}$ 1/с.

Кривые 1 и 2 на всех рисунках построены по неявным зависимостям (5), 3 и 4 – по приближенным формулам (7). Поскольку кривые 1 и 2 на всех рисунках совпадают, то можно считать, что в выбранном диапазоне пористостей зависимостью постоянной реакции $\alpha(m)$ от пористости можно пренебречь $\alpha(m) = const = \alpha$. Это позволяет, используя зависимость, существенно упростить расчеты, поскольку неявная формула (5) содержит интегральное выражение, создающее существенные вычислительные трудности при построении обратной функции. Кривые 3 и 4, построенные по приближенным формулам, при сравнении с кривыми 1 и 2, определяют погрешности расчетов пористости скелета и плотности раствора и возможный диапазон практического использования полученных упрощенных зависимостей.

Рисунки 1, *a* и *б* иллюстрируют изменения пористости и плотности кислоты в при-скважинной зоне пласта $r = 0.1$ м, где наблюдается максимальное разъедание скелета как на этапе

выдержки, так и на предшествующем этапе закачки. На отметках $r = 0.15, 0.2, 0.3$ м (рис. 1 и 2 б, в и г) снижается плотность закачиваемого раствора соляной кислоты и, как следствие, уменьшается прирост пористости, достигнутый на этапе технологической выдержки.

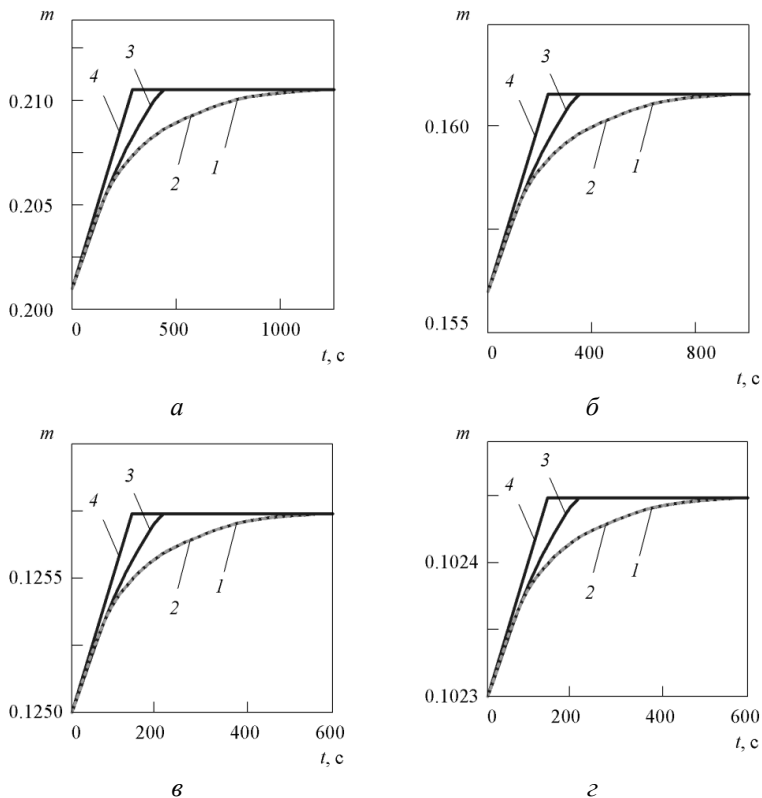


Рис. 1. Графики зависимости пористости карбонатного скелета от времени на этапе технологической выдержки на расстояниях: а – $r = 0.1$ м; б – 0.15 м; в – 0.2 м; г – 0.3 м от оси скважины

Приведенный рисунок иллюстрируют основные закономерности пространственно-временных изменений пористости на этапе выдержки кислотной обработки.

Кривые 1, 2 на всех рисунках позволяют оценить реальнодостижимое за это время значение пористости, оно оказывается довольно близким к максимальному. По этой причине определяемое условное время имеет практическое значение и является характерной величиной процесса кислотного воздействия.

Итак, найдено решение задачи о полях концентрации веществ при кислотном воздействии на нефтегазовые пласты, на основании которых построены формулы для расчетов пористости. В отличие от известных, найденные точные и приближенные зависимости учитывают начальные пространственные распределения исследуемых параметров. Это позволяет использовать полученные формулы при расчетах пространственно-временных распределений пористости, достигаемых на этапах выдержки при многократной циклической закачке.

Библиографический список

1. Филиппов А.И., Кабиров И.Ф., Каримов А.Р. Учет этапности и цикличности в задаче о кислотном воздействии на нефтяной пласт // Инженерно-физический журнал. - 2015. - Т. 88. - №4. - С.767 – 773.
2. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Ковальский А.А., Кабиров И.Ф. Температурные поля при кислотном воздействии на нефтегазовые пласты // Инженерно-физический журнал. - 2005. - Т.78. - №2. - С.510 – 518.
3. Глушенко В.Н. Нефтепромысловая химия. изд. в 5-ти томах. под ред. проф. И.Т. Мищенко. - М.: Интерконтакт, Наука, 2009. - 706 с.
4. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Физматгиз, 1959. - 699 с.
5. Сучков Б.М. Добыча нефти из карбонатных коллекторов. Ижевск: НИЦ РХД, 2005. - 688 с.
6. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Ковальский А.А., Кабиров И.Ф. Температурные поля при кислотной обработке нефтяных пластов // Теоретические основы химических технологий. - 2008. - Т. 42. - № 5. - С. 570 – 578.

Сведения об авторах

Филиппов Александр Иванович, доктор технических наук, профессор СФ БашГУ. E-mail: alex@filiprov.us, physgpi@str.u.

Ковальский Алексей Алексеевич, кандидат физико-математических наук, директор СФ БашГУ. E-mail: aakov68@mail.ru.

Кабиров Ильшат Файзелькавиевич аспирант СФ БашГУ. E-mail: kabirov.ilshat@bk.ru.

УДК 536.24+536.426

**Филиппов А.И., Михайлов П.Н., Филиппов И.М.
ПРИМЕНЕНИЕ АСИМПТОТИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМОВ ПЕРЕТОКОВ В
НЕОДНОРОДНОМ ПЛАСТЕ**

В работе показана возможность применения асимптотических решений задач сопряжения для поля давления в многослойных пластах для определения зависимости объемов перетоков жидкости между слоями.

Ключевые слова: поле давления, слоистый пласт, различные проницаемости, асимптотическое решение, перетоки.

**Filippov A.I., Mikhaylov P.N., Filippov I.M.
APPLICATION OF ASYMPTOTIC SOLUTIONS FOR
DEFINITIONS OF VOLUME INHOMOGENEOUS PLAST**

The paper shows the possibility of applying asymptotic solutions of conjugation problems for the pressure field in multilayer plas- tices to determine the dependence of the volumes of fluid flow between layers.

Key words: pressure field, layered layer, different permeability, asymptotic solution, flows.

Задачи о полях давления при фильтрации жидкости составляют основу теории массопереноса в пористой среде, поэтому они имеют большое практическое значение для нефте- и газодобычи [1, 2]. С обзором исследований можно ознакомиться в [3].

В работах [3, 4], в отличие от ранее рассмотренных другими авторами, в различной геометрии исследуется поле давления в неоднородном ортотропном пласте при фильтрации несжимаемой жидкости, для случая, когда среда представлена тремя областями с плоскими границами раздела; покрывающий и подстилающий пласты считаются сильно анизотропными и в них преобладает вертикальная проницаемость в сравнении с горизонтальной; средняя область является проницаемой и в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Для случая постоянного отбора, в безразмерных величинах задача имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_1}{\partial t} - \frac{\partial^2 P_1}{\partial z^2} &= 0, |z| > 1, t > 0, \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{1}{A} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} &= 0, |z| < 1, t > 0, r > 0, \\ \frac{\partial P}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0, \\ P_1 \Big|_{t=0} &= 0, \\ P_1 \Big|_{z=1} = P \Big|_{z=1}, \quad \frac{\partial P_1}{\partial z} \Big|_{z=1} &= \kappa \frac{\partial P}{\partial z} \Big|_{z=1}, \\ \lim_{r \rightarrow 0} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) &= -q. \end{aligned}$$

Решение задачи построено на основе модификации «в среднем точного» асимптотического метода [5, 6] в нулевом и первом приближениях и пространстве Лапласа-Карсона представлено как

$$P^{(0)\mu} = qK_0 \left(\sqrt[4]{p} \frac{r}{\Lambda\kappa} \right), \quad P_1^{(0)\mu} = qK_0 \left(\sqrt[4]{p} \frac{r}{\Lambda\kappa} \right) \exp(-\sqrt{p}(z+1)), \quad z < -1.$$

Полученное решение позволяет оценить приток из покрывающего и подстилающего пластов.

Согласно закона Дарси скорость притока из подстилающего пласта

$$v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P_1}{\partial z} \Big|_{z=-1}.$$

Зависимость объема притока от времени определяется по формуле

$$Q(t) = -\frac{k}{\mu} \int_0^\infty 2\pi r \frac{\partial P_1}{\partial z} \Big|_{z=-1} dr.$$

Так как преобразование Лапласа-Карсона ведется по переменной t , а интегрирование по пространственной координате, то указанную задачу целесообразно решить в пространстве изображений, а затем построить оригинал

$$Q(p) = -\sqrt[4]{p} q \sqrt{\Lambda\kappa}, \quad Q(t) = \frac{k}{\mu} \frac{q \sqrt{\Lambda\kappa}}{\sqrt{\pi t}} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{\tau^2}{4t}\right) d\tau.$$

Полученные решения позволяют исследовать зависимость объемов перетоков от параметров пластов слоев, вязкости жидкости, объемов отбора жидкости и раскрывают новую возможность применения асимптотических решений задач сопряжения.

Библиографический список

1. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. – Москва – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. –628 с.
2. Чарный И.А. Подземная газогидродинамика. –М.: Гостоптехиздат, 1963. – 396 с.
3. Ахметова О.В. Температурные поля турбулентных и ламинарных течений в скважине: дисс. ... д.ф.-м.н. 01.04.14/ О.В. Ахметова – Стерлитамак, 2009. – 396 с.
4. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Губайдуллин М.Р. Поле давления при радиальной фильтрации в неоднородном ортотропном пласте в асимптотическом приближении // ИФЖ, 2015. Т. 88, №6. – С. 1285 – 1296.
5. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Ковальский А.А., Губайдуллин М.Р. Первое асимптотическое приближение задачи о поле давления в неоднородной пористой среде //Известия уфимского научного центра РАН, 2016. №1. – С. 5 – 12.
6. Михайлов П.Н., Ахметова О.В., Филиппов И.М. Новый метод исследования полей давления в неоднородном ортотропном пористом пласте // Вестник Башкирского университета. 2013. Т. 18, № 2. – С. 363–366.

Сведения об авторах

Филиппов Александр Иванович, доктор технических наук, профессор СФ БашГУ. E-mail: alex@filiprov.us, physgpi@str.ru.

Михайлов Павел Никонович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой алгебры, геометрии и методики обучения математике Стерлитамакского филиала БашГУ. E-mail: mihaylovpn@mail.ru

Филиппов Иван Михайлович, лаборант кафедры общей и теоретической физики Стерлитамакского филиала БашГУ. E-mail: a.p.mikhaylov@gmail.com

УДК 532. 3; 532.5

Хакимов А.Г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ ТРУБОПРОВОДА НА СКОЛЬЗЯЩИХ ОПОРАХ

Рассматривается взаимное влияние изгиба трубопровода, внутреннего и внешнего давления, действия сжимающей силы и течения жидкости с заданной плотностью по трубопроводу. Изучено статическое взаимодействие неустойчивостей в

зависимости от сжимающей трубопровод силы, внутреннего и внешнего давления, скорости движения жидкости.

Ключевые слова: трубопровод, несжимаемая жидкость, упругая неустойчивость, гидродинамические неустойчивости, взаимодействие.

Khakimov A.G.

INSTABILITY INTERACTIONS OF PIPE HAVING A SLIDING SUPPORT

Consideration is given to mutual effects of pipe bending, internal and external pressures, action of the compression force and fluid with a set density flowing along the pipe. The investigation is focused on static instability interactions depending on the compression force in the pipe, internal and external pressures, fluid velocity.

Keywords: pipe, incompressible fluid, elastic interaction, hydrodynamic instabilities, interaction.

Введение. В гидроупругих системах может иметь место одновременное проявление упругих и гидродинамических неустойчивостей и их взаимодействие. Вопросам статического и динамического поведения продольно сжатого упругого элемента, контактной границы жидкостей с разными плотностями и скоростями движения посвящены многочисленные исследования. Укажем лишь на первоисточники [1 – 4] и на некоторые монографические и обзорные работы [5 – 8].

Теория статической неустойчивости тонкостенных оболочек и пластин получила сильное развитие в связи с созданием объектов надводного и подводного флота, нефтехимии, аэрокосмической техники, а неустойчивости контактной границы жидкостей – для объяснения некоторых природных явлений и описания процессов в технических системах.

В гидроупругих системах может иметь место одновременное проявление упругих и гидродинамических неустойчивостей и их взаимодействие. Вопросам статического и динамического поведения продольно сжатого упругого элемента, контактной границы жидкостей с разными плотностями и скоростями движения посвящены многочисленные исследования.

Малость инерционных сил обуславливается относительно медленным изменением возмущений при медленном изменении внешних воздействий (сил сжатия трубопровода, гидростатических сил, скорости движения жидкости в трубопроводе). Взаимодействие гидродинамических неустойчивостей с учетом капиллярных сил впервые было рассмотрено в [3]. В дальнейшем были учтены сжимаемость и вязкость жидкостей, вихреобразование и другие нелинейные эффекты [8]. Внешние воздействия могут быть как независимыми друг от друга, так и связанными [9]. Этот обзор работ по теме приводится в [9]. Здесь статическое взаимное влияние указанных неустойчивостей называется взаимодействием неустойчивостей трубопровода.

Постановка задачи. Тонкий упругий трубопровод закреплен на защемленных скользящих опорах, расположенных на расстоянии L друг от друга, причем опоры не препятствуют течению жидкости с плотностью ρ_i и скоростью U_i внутри трубопровода вдоль его оси (рис. 1). Вне трубопровода находится покоящаяся жидкость с плотностью ρ_e . На опорах прогиб и угол поворота равны нулю. Ускорение G направлено перпендикулярно к оси трубопровода. Используются допущения о несжимаемости срединной линии трубопровода, идеальности и несжимаемости жидкостей. Трубопровод подвержен продольному сжатию силой P . Если рассматривать поведение трубопровода в области нескольких пролетов (например, $-L < x < L$), то способ приложения силы к трубопроводу и создания течения жидкости внутри трубопровода можно не конкретизировать [9].

Сила P , ускорение G , давления внутри и вне трубопровода p_i , p_e и скорость U_i изменяются независимо друг от друга. Интенсивность их возрастания от нуля будем считать такой, чтобы инерционные силы в системе были малы. При $P = 0$, $G = 0$, $U_i = 0$, $p_i = 0$, $p_e = 0$ трубопровод имеет малое отклонение от оси x в виде

$$w_0 = W_{0n} \sin^2 n\beta x, \quad \beta = \pi/L, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

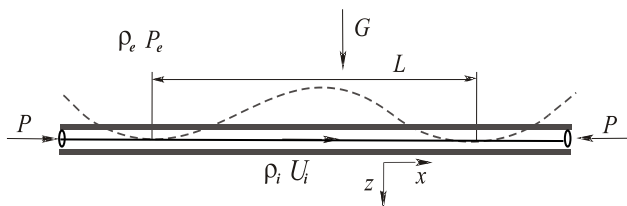


Рис. 1. Трубопровод на опорах

При этом напряжения в нем отсутствуют, например, в результате отжига трубопровода [9]. Сумма проекций на ось z всех сил, действующих на элемент длиной dx , равна (рис. 2)

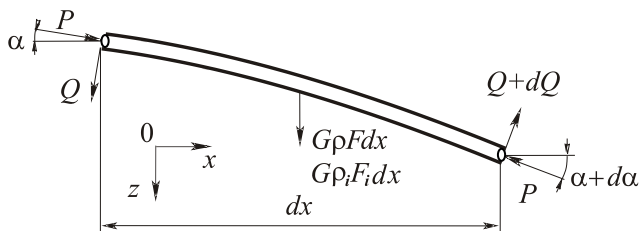


Рис. 2. Схема действия сил на тонкий упругий трубопровод при его изгибе по оси x

$$\begin{aligned}
 & Q \cos \alpha - (Q + dQ) \cos(\alpha + d\alpha) + P \sin \alpha - P \sin(\alpha + d\alpha) + [p_i F_i - p_e \\
 & \quad (F + F_i)] \sin \alpha - \\
 & - [p_i F_i - p_e (F + F_i)] \sin(\alpha + d\alpha) + G(\rho F + \rho_i F_i) dx - G \rho_e (F + F_i) dx - q dx - \\
 & \quad \rho_i U_i^2 k dx = 0,
 \end{aligned}$$

где Q – перерезывающая сила, q – интенсивность распределенной выталкивающей силы, k – кривизна осевой линии трубопровода, ρ , h , F – плотность, толщина стенки и площадь поперечного сечения трубопровода, F_i – площадь сечения в свету трубопровода. Давления внутри и вне трубопровода определяются по формулам

$$p_i = p_{i0} + G \rho_i (w_0 + w), p_e = p_{e0} + G \rho_e (w_0 + w), p_{e0} = p_0 + G \rho_e H.$$

Здесь p_0 – давление на поверхности жидкости на высоте H от трубопровода, p_{i0} , p_{e0} – давления жидкости внутри и вне трубопровода на расчетной глубине. Из уравнения моментов в том же приближении следует $Q dx - dM = 0$, где в выражение изгибающего момента $M = D d^2 w / dx^2$ не входит w_0 ввиду указанного выше предположения об отсутствии напряжений до начала внешних

воздействий. Принимая в линейной задаче $\cos\alpha = 1$, $\sin(\alpha + d\alpha) = \alpha + d\alpha$ и учитывая $\alpha = d(w_0 + w)dx$, $d\alpha = (d^2(w_0 + w)/dx^2)dx$, получаем уравнение изгиба трубопровода относительно текущего прогиба $w(x)$

$$D \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left\{ P + [p_{i0} + G\rho_i(w_0 + w)]F_i - [p_{e0} + G\rho_e(w_0 + w)](F + F_i) + \rho_i F_i U_i^2 \right\} \frac{d^2(w_0 + w)}{\partial x^2} = G(\rho F + \rho_i F_i) - G\rho_e(F + F_i) - q,$$

$$D = EJ, F_i = \pi R_i^2, F = \pi[(R_i + h)^2 - R_i^2], J = \pi[(R_i + h)^4 - R_i^4]/4,$$

где E , R_i – модуль упругости, радиус внутреннего сечения трубопровода. В состоянии равновесия

$$G(\rho F + \rho_i F_i) - G\rho_e(F + F_i) - q = 0.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} D \frac{d^4 w}{dx^4} + [P + p_{i0}F_i - p_{e0}(F + F_i) + \rho_i F_i U_i^2] \frac{d^2(w_0 + w)}{dx^2} = \\ = G[-\rho_i F_i + \rho_e(F + F_i)](w_0 + w) \frac{d^2(w_0 + w)}{dx^2}. \end{aligned}$$

Линеаризованное уравнение записывается

$$D \frac{d^4 w}{dx^4} + [P + p_{i0}F_i - p_{e0}(F + F_i) + \rho_i F_i U_i^2] \frac{d^2(w_0 + w)}{dx^2} = 0. \quad (2)$$

Изгиб трубопровода. Примем частное решение уравнения (2) в виде

$$w = W_n \sin^2 n\beta x, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3)$$

Подставляя (1), (3) в уравнение (2), получаем отношение амплитуды текущего прогиба к амплитуде начального прогиба в виде

$$\frac{W_n}{W_{0n}} = \frac{R_n}{P_E(n^2\beta)^2 - R_n}, \quad (4)$$

$$P_E = 4D\beta^2 = \frac{4\pi^2 EJ}{L^2}, R_n = [P + p_{i0}F_i - p_{e0}(F + F_i) + \rho_i F_i U_i^2](n\beta)^2.$$

Здесь P_E – критическое значение статической продольной сжимающей силы на трубопровод ($n = 1$). Из (4) видно, что прогиб тем больше, чем больше величины P , p_{i0} , $\rho_i U_i^2$ и меньше P_E , ρ_e , p_{e0} .

При

$$R_n = P_E(n^2\beta)^2 \quad (5)$$

прогиб в рассматриваемом линейном приближении растет неограниченно. Здесь R_n представляет собой критическую комбинацию внешних воздействий $P, p_{i0}, p_{e0}, \rho_i U_i^2$ для системы с заданными параметрами материалов и размерами $E, \rho_i, \rho_{es}, h, L, R_i$. С возрастанием внешних воздействий рост прогиба (4) происходит наиболее быстро при $n = 1$. Указанная критическая комбинация внешних воздействий по (4) является минимальной при $n = 1$.

Частные случаи. Ввиду большого количества входных параметров может быть выделено множество частных случаев, представляющих самостоятельное значение. Рассмотрим некоторые из них.

1. Из (4) получаем критическое значение сжимающей трубопровод силы

$$P_{cr} = P_E n^2 - p_{i0} F_i + p_{e0} (F + F_i) - \rho_i F_i U_i^2, \quad (6)$$

которое представляет собой обобщение классического критического значения в задаче Эйлера за счет учета давлений внутри и вне трубопровода p_{i0}, p_{e0} , скоростного напора внутри трубопровода $\rho_i U_i^2$. Видно, что увеличение давления и скоростного напора внутри трубопровода $p_{i0}, \rho_i U_i^2$ и уменьшение внешнего давления p_{e0} приводят к уменьшению критического значения силы P . Например, в статье [12] отмечено, что работы по строительству магистральных газопроводов в заболоченной местности, как правило, производятся зимой, а ввод газопровода в работу осуществляется летом. В результате этого происходит однократное удлинение уже в первый весенне-летний период эксплуатации. Но на практике удлинение носит систематический характер. В [13] отмечается влияние переменного давления на процесс удлинения трубопровода. На сегодняшний момент можно считать общепринятым, что процесс удлинения в конечном итоге способствует появлению неустойчивости геометрической формы. Таким образом происходит сезонное изменение усилия сжатия трубопровода, которое может достигать критического значения. Здесь не рассматривается изменение силы P за счет изменения температуры окружающей среды, изменения температуры транспортируемого продукта,

2. При $P = p_{e0} = \rho_i U_i^2 = 0$ из (4) получаем критическое значение внутреннего давления p_{i0} [11, 14]

$$p_{i0cr} = P_E n^2 / F_i.$$

В примере [14] показано, что под действием внутреннего давления трубка теряет устойчивость также, как под действием критической сжимающей силы Эйлера, хотя сжимающая трубку сила равна нулю. Почему происходит потеря устойчивости в этом случае пояснено в [11]. Чаще всего искривление трубопровода связывается со степенью обводненности, как основной причиной. Как отмечено в работе [12] в [15] приведен статистический анализ местоположения 99 арочных выбросов, который позволил установить, что опасными с точки зрения потери проектного положения являются участки трубопровода, проложенные на первых 50 км от выхода из компрессорной станции (КС) (76 выбросов), далее от 50-го до 80-го км произошло 15 выбросов, на участке от 80-го км до следующей КС в полностью обводненных траншеях произошло 8 выбросов. Из этого следует, что на удаленном от КС участке, где влияние скачков давления значительно ниже, снижено и число искривлений трубопровода, несмотря на полную обводненность этих участков. Таким образом результат работы хорошо согласуется с экспериментальными данными, которые указывают на необходимость рассмотрения механизмов искривления, связанных не только с обводненностью грунта [12]. Но, отметим также, что с удалением от КС уменьшается давление внутри трубопровода. Это приводит к увеличению запаса устойчивости трубопровода по внутреннему давлению n_{Pi}

$$n_{Pi} = p_{i0cr} / P_i.$$

Что тоже соответствует наблюдениям [15].

3. При $P = p_{e0} = 0$ из (4) получаем критическую комбинацию плотности ρ_i , давления p_{i0} и скорости движения U_i жидкости, при которой отклоненная от прямолинейной форма является состоянием равновесия, равна [16, 17]

$$\left(P_{i0} + \rho_i U_i^2 \right)_{cr} = \frac{P_E}{F_i} = \frac{4\pi^2 D}{F_i L^2} = \frac{4\pi D}{R_i^2 L^2}.$$

4. При $p_{i0} = p_{e0} = 0$ из (4) получаем критическое значение силы P

$$P_{cr} = P_E n^2 - \rho_i F_i U_i^2.$$

5. В случае однородной покоящейся жидкости ($U_i = 0$) из (4) следует

$$\left[p_{i0} F_i - p_{e0} (F + F_i) \right]_{cr} = P_E n^2 - P.$$

6. При $p_{i0} = 0$ и однородной покоящейся жидкости $U_1 = 0$ из (4) следует критическое отрицательное давление вакуума

$$-p_{e0cr} = (P_E n^2 - P) / (F + F_i).$$

7. Из (4) следует критическое значение скоростного напора внутри трубопровода

$$(\rho_i F_i U_i^2)_{cr} = P_E n^2 - P - p_{i0} F_i + p_{e0} (F + F_i).$$

7. Если трубопровод подвержен всестороннему давлению жидкости и $U_i = p_{i0} = P = 0$, то $p_{e0} = p_0 + G\rho_e H$. Поэтому согласно (6) имеет место абсолютная устойчивость начальной формы трубопровода при любом значении давления окружающей однородной жидкости ($W_{0n} + W_n < W_{0n}$)

$$W_{0n} + W_n = W_{0n} P_E / [(P_E + p_{e0} (F + F_i) n^2)].$$

Таким образом, при увеличении внешнего гидростатического давления трубопровод выпрямляется, причем в наибольшей мере по гармонике $n = 1$. На этом эффекте основаны некоторые технологические операции в камерах с высоким давлением [9].

8. Если изгибная жесткость трубки $D = 0$, то трубка не может работать на сжатие. При выполнении условия $p_{i0} > p_{e0}$ трубка не сминается.

Полученные результаты позволяют анализировать устойчивость трубопроводных систем и тонкостенных трубок. Учет взаимодействия неустойчивостей трубопровода и жидкостей позволяет выявить важные свойства гидроупругой системы в рамках принятой модели. В частных случаях получаются обобщения критериев Эйлера, Гельмгольца, Релея и их парных взаимодействий для трубопровода. В целом изгибная жесткость трубопровода, растягивающие силы, внешнее гидростатическое давление стабилизируют, а сжимающие силы, внутреннее гидростатическое давление, движение жидкости с любыми скоростями внутри трубопровода дестабилизируют его. Динамическое взаимодействие рассмотренных неустойчивостей представляет собой предмет отдельного исследования.

Библиографический список

1. Эйлер Л. Метод нахождения кривых линий, обладающих свойствами максимума либо минимума или решение изопериметрической задачи, взятой в самом широком смысле. М.–Л.: Гостехиздат, 1934. – 600 с.

2. Helmholtz H. On discontinuous fluid motions // *Phil. Mag.* 36(4). 1868. – P.337 - 346.
3. Kelvin W. Hydrokinetic solutions and observations // *Phil. Mag.* 42(4), 1871. – P. 362 - 377.
4. Rayleigh J.W.S. Investigations on the character of the equilibrium of an incompressible fluid of variable density // *Proc. London Math. Soc.* - 1883. - V. 14. – P. 170 - 177.
5. Вольмир А.С. Устойчивость деформируемых систем. - М.: Наука, 1967. – 984 с.
6. Kull H.J. Theory of the Rayleigh-Taylor instability // *Phys. Rep.* - 1991. - V. 206. - P. 197 – 325.
7. Лебо И.Г., Тишкин В.Ф. Исследование гидродинамической неустойчивости в задачах лазерного термоядерного синтеза методами математического моделирования. М.: Физматлит, 2006. – 304 с.
8. Drazin H.G. Introduction to Hydrodynamic Stability. Cambridge University Press, 2002. – 288 p.
9. Ильгамов М.А. Взаимодействие неустойчивостей Эйлера, Гельмгольца, Релея // *ЖТФ.* - 2018. - Т. 63. – №2. – С. 163 - 167.
10. Dowell E.H., Ilgamov M. A. Studies in Nonlinear Aeroelasticity. NewYork – London – Tokyo: Springer-Verlag, 1988. – 456 p.
11. Ilgamov M.A. Static Problems of Hydroelasticity M.: Fizmatlit, 1998. – 208 p.
12. Воронин К.С., Дудин С.М., Земенкова М.Ю., Закиров Н.Н., Гладенко А.А. Прогнозирование и оценка опасности нарушения геометрической формы газопровода // *Современные проблемы науки и образования.* - 2015. – № 2-3. – С. 32.
13. Димов Л.А., Богушевская Е.М. Магистральные трубопроводы в условиях болот и обводненной местности. - М.: Горная книга: Издательство Московского государственного горного университета, 2010. – 391 с.
14. Феодосьев В.И. Избранные задачи и вопросы по сопротивлению материалов. - М. Наука, 1973. – 400 с.
15. Курганова И.Н. Теоретическое обоснование результатов натурного обследования газопроводов в непроектном положении // *Надежность газопроводных конструкций – М.: ВНИИГАЗ.* - 1990 – С. 147-155.
16. Ильгамов М.А. Колебания упругих оболочек, содержащих жидкость и газ. М.: Наука, 1969. - 184 с.
17. Ильгамов М.А. Динамика трубопровода при действии внутреннего ударного давления // *Изв. РАН, МТТ.* - 2017. - № 6. - С. 1 - 14.

Сведения об авторах

Хакимов Аким Гайфуллинович, кандидат физико-математических наук, доцент. Email: hakimov@anrb.ru.

УДК 532.546

Хайруллин М. Х., Бадертдинова Е. Р.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СКВАЖИН И ПЛАСТОВ

В данной работе строится математическая модель процессов тепломассопереноса, происходящих в системе «пласт-горизонтальная скважина». На основе этой модели предлагается метод интерпретации результатов гидродинамических и термодинамических исследований скважин и пластов.

Ключевые слова: Горизонтальная скважина, кривая изменения давления, кривая изменения температуры.

Khairullin M. Kh., Badertdinova E. R.

HYDRODYNAMIC AND THERMODYNAMIC RESEARCH OF WELLS AND RESERVOIRS

In this paper, a mathematical model is constructed for the processes of heat and mass transfer occurring in the "formation-horizontal well" system. On the basis of this model, we propose a method of interpretation of results of hydrodynamic and thermodynamic research of wells and reservoirs.

Keywords: Horizontal well, pressure variation curve, temperature variation curve.

В данной работе предлагается метод интерпретации кривых изменения температуры и давления, снятых одновременно несколькими глубинными измерительными автономными приборами, установленными в различных участках ствола горизонтальной скважины, что позволяет оценить фильтрационные параметры неоднородного пласта и построить профиль притока вдоль ствола горизонтальной скважины.

Предполагается, что ствол горизонтальной скважины параллелен кровле и подошве пласта, процесс распределения давления в стволе является квазистационарным, приток флюида к стволу при пуске является радиальным, движение жидкости в стволе – одномерным. При этих предположениях из законов сохранения массы, импульса и энергии [1] следует:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{2w}{r_c}, \quad w = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p_2}{\partial r} \Big|_{r=r_c}, \quad 0 < x \leq L, \quad (1)$$

$$-\frac{\partial p_1}{\partial x} = \rho \frac{\partial(v^2)}{\partial x} + \frac{\Psi}{4r_c} \rho v |v|, \quad 0 < x \leq L, \quad (2)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + v \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial p_1}{\partial x} \right) = \frac{2(\alpha_m - w \rho C_p)}{\rho C_p r_c} (T_2|_{r=r_c} - T_1), \quad 0 < x \leq L, \quad (3)$$

$$0 < t \leq t_{\text{exp}},$$

$$\beta^* \frac{\partial p_2}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{k}{\mu} r \frac{\partial p_2}{\partial r} \right), \quad 0 \leq x \leq L, \quad r_c < r < R_k, \quad 0 < t \leq t_{\text{exp}}, \quad (4)$$

$$C_{\text{п}} \frac{\partial T_2}{\partial t} = \rho C_p \frac{k}{\mu} \frac{\partial p_2}{\partial r} \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} + \varepsilon \frac{\partial p_2}{\partial r} \right), \quad 0 \leq x \leq L, \quad r_c \leq r < R_k, \quad (5)$$

$$0 < t \leq t_{\text{exp}},$$

с начальными

$$p_2(x, r, 0) = p_0(x, r), \quad T_2(x, r, 0) = T_0(x, r), \quad 0 \leq x \leq L, \quad r_c \leq r < R_k \quad (6)$$

и граничными условиями

$$\int_S \frac{k}{\mu} \frac{\partial p_2}{\partial r} dS = q, \quad 0 < t \leq t_{\text{exp}}, \quad (7)$$

$$p_2(x, R_k, t) = p_k, \quad T_2(x, R_k, t) = T_k. \quad (8)$$

Здесь $p_1 = p_1(x)$, $T_1 = T_1(x, t)$ – давление и температура в стволе горизонтальной скважины, $p = p(x, r, t)$, $T_2 = T_2(x, r, t)$ – давление и температура в пласте, p_k – пластовое давление, T_k – пластовая температура, q – дебит горизонтальной скважины, S – поверхность ствола горизонтальной скважины, r_c – радиус ствола скважины, R_k – радиус контура питания, β^* – упругоэластичность пласта, $v(x)$ – скорость флюида в стволе ГС, ρ – плотность флюида, ε – коэффициент Джоуля-Томсона, Ψ – коэффициент гидравлического сопротивления, α_m – коэффициент теплопередачи ствола горизонтальной скважины, C_p – удельная теплоемкость флюида, w – скорость фильтрации, L – длина ствола горизонтальной скважины, t_{exp} – время работы скважины.

Метод решения краевой задачи (1) – (8) основывается на сопряжении внешней (пласт) и внутренней (ствол горизонтальной скважины) задач. Система (1) – (8) решается численно методом конечных разностей. Область фильтрации покрывается неравномерной сеткой, которая сгущается к скважине. Построение такой сетки проводится с помощью преобразования координат $\xi = \ln r$. Полученная нелинейная система разностных уравнений решается итерационно.

Рассматривается модельный нефтяной пласт, который разрабатывается горизонтальной скважиной. Горизонтальная скважина запускается в эксплуатацию с постоянным отбором жидкости из пласта. Предполагается, что проницаемость пласта является кусочно-постоянной функцией. В каждой зоне однородности пласта расположен глубинный прибор (рис. 1), r_{si} – радиус призабойной зоны в окрестности i -го прибора. Рассматриваются следующие варианты зон неоднородности пласта:

1. $r_{s1} < r_{s2}$, $k_1=0.01 \text{ мкм}^2$, $k_2=0.05 \text{ мкм}^2$, $k=0.1 \text{ мкм}^2$, $r_{s1}=0.5 \text{ м}$, $r_{s2}=1 \text{ м}$.
2. $r_{s1} > r_{s2}$, $k_1=0.01 \text{ мкм}^2$, $k_2=0.05 \text{ мкм}^2$, $k=0.1 \text{ мкм}^2$, $r_{s1}=1 \text{ м}$, $r_{s2}=0.5 \text{ м}$.

В ствол горизонтальной скважины жидкость поступает из зон однородности нефтяного пласта с различной температурой за счёт эффекта Джоуля-Томсона (рис. 1). Изменение температуры в стволе горизонтальной скважины объясняется калориметрическим эффектом. Результаты численных расчетов показали, что значения температуры, зарегистрированные глубинными приборами в стволе горизонтальной скважины, изменяются со временем неодинаково.

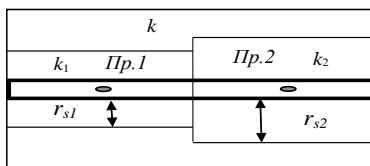


Рис. 1. Расположения приборов в неоднородном пласте

На рис. 2 представлены изменения температуры по стволу горизонтальной скважины для вариантов 1, 2 на момент времени $t = 100$ ч. Интенсивность притока флюида к стволу горизонтальной скважины в зависимости от значений радиуса призабойных зон и проницаемостей показана на рис. 3.

Распределение температуры, скорости потока по стволу горизонтальной скважины и интенсивность притока флюида к стволу горизонтальной скважины зависят от значений проницаемостей и размеров зон однородностей.

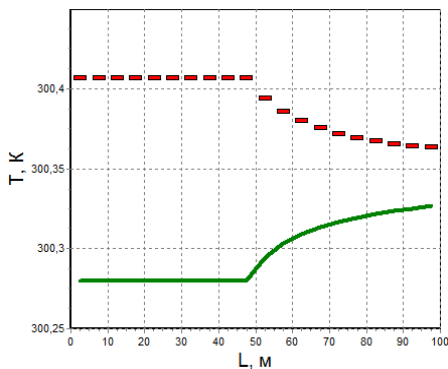


Рис. 2. Распределение температуры по стволу ГС
 - - - Вар.1, - - Вар. 2

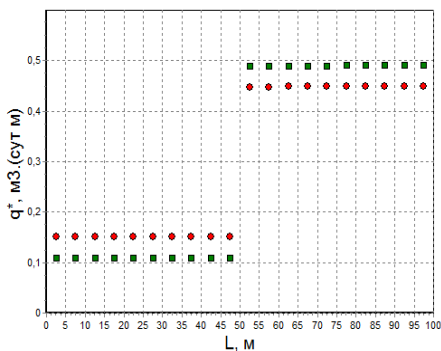


Рис. 3. Распределение притока по стволу ГС
 ● – Вар.1, ■ – Вар.2

На основе предложенной математической модели предлагается вычислительный алгоритм для интерпретации результатов термогидродинамических исследований горизонтальных скважин. Результаты измерений изменения давления и температуры в период пуска скважины на разных участках горизонтального ствола используются в качестве исходной информации. Участки размещения

глубинной измерительной аппаратуры и радиусы призабойных зон однородностей определяются на основе геофизических исследований скважины. В работе [2] описана технология проведения термогидродинамических исследований горизонтальной скважины с помощью нескольких глубинных автономных приборов. Обратная коэффициентная задача формулируется следующим образом [3]: определить коэффициент проницаемости $k = k(x, r)$, когда термогидродинамические процессы в нефтяном пласте и стволе горизонтальной скважины описываются уравнениями (1) – (8). Численное решение обратной коэффициентной задачи ищется из минимизации квадратичного отклонения между наблюдаемыми и вычисленными величинами:

$$F(\alpha) = \sum_{n=1}^N \int_0^{t_{\text{exp}}} [T_{1,n}(t) - \phi_n(t)]^2 dt + \varepsilon^2 \sum_{n=1}^N \int_0^{t_{\text{exp}}} [p_{2,n}(t) - \varsigma_n(t)]^2 dt, \quad (9)$$

где $\varsigma_n(t)$ и $\phi_n(t)$ – наблюдаемые значения давления и температуры, $p_{2,n}(t)$, $T_{1,n}(t)$ – вычисленные значения давления и температуры, полученные из численного решения уравнений (1) – (8), $\alpha = (k_1, k_2, \dots, k_N)$ – искомый параметр, $0 < m_n \leq k_n \leq M_n$ ($m_n, M_n = \text{const}$). На основе метода Левенберга-Марквардта строится вычислительный алгоритм для минимизации квадратичного отклонения (9).

Библиографический список

1. Чарный И.А. Неустановившееся движение реальной жидкости в трубах. - М.: Недра, 1975. – 296 с.
2. Хайруллин М.Х., Хисамов Р.С., Фархуллин Р.Г., Шамсиев М.Н. Интерпретация результатов гидродинамических исследований скважин методами регуляризации. - М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – 172 с.
3. Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н., Бадертдинова Е.Р., Абдуллин А.И. Термогидродинамические исследования горизонтальных нефтяных скважин // ТВТ. - 2012. – Т.50. – №6. - С. 830.

Сведения об авторах

Хайруллин Мухамед Хильмиевич, доктор технических наук, главный научный сотрудник ИММ ФИЦ КНЦ РАН. Email: khairullin@imm.knc.ru.

Бадертдинова Елена Радитовна, доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «КНИТУ». Email: badertdinova@yandex.ru.

УДК 550.3

Хайруллина А.К., Зеленова М.А.

СВОЙСТВО АСИМПТОТИЧЕСКОГО ОСТАТОЧНОГО ЧЛЕНА НУЛЕВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О ТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ТРЕХСЛОЙНОМ ПЛАСТЕ С ВЕРТИКАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ В ОТСУТСТВИИ КОНВЕКЦИИ

На примере задачи о тепловом воздействии в трехслойном пласте с вертикальной неоднородностью в отсутствии конвекции показано, что интегрально осредненная по толщине нефтеносного слоя задача для остаточного члена нулевого коэффициента асимптотического разложения имеет только тривиальное решение. Это означает что асимптотически усредненное по толщине центрального слоя значение остаточного члена в нулевом приближении равно нулю $\langle \Theta \rangle_a = 0$. Указанный факт представляет основное свойство остаточного члена нулевого приближения и определяет смысл нулевого приближения как «асимптотически в среднем точного».

Ключевые слова: температурное поле, нефтеносный пласт, асимптотический метод, остаточный член, интегральное осреднение.

Hayrullina A.K., Zelenova M.A.

PROPERTY OF THE ASYMPTOTIC RESIDUAL MEMBER OF THE ZERO APPROXIMATION OF THE SOLUTION OF THE PROBLEM OF THERMAL IMPACT IN A THREE-LAYER PLATE WITH VERTICAL INHOMOGENEITY IN THE ABSENCE OF CONVECTION

On the example of the problem of thermal action in a three-layer reservoir with a vertical heterogeneity in the absence of convection, it is shown that the problem integrally averaged over the thickness of the oil-bearing layer for the remainder term of the zero coefficient of the asymptotic expansion has only a trivial solution. This means that the value of the remainder term asymptotically averaged over the thickness of the central layer is zero in the zeroth approximation $\langle \Theta \rangle_a = 0$. This fact represents the basic property of the remainder term of the zeroth

approximation and determines the meaning of the zeroth approximation as "asymptotically on average accurate".

Keywords: temperature field, oil reservoir, asymptotic method, remainder term, integral averaging.

В процессе разработки нефтяных и газовых месторождений происходит заметное снижение нефтеотдачи пласта, дебит добывающей скважины падает. Зачастую это связано асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО) в призабойной зоне пласта (ПЗП) и непосредственно в самой скважине. Профилактика депарафинизации скважин и трубопроводов экономически менее затратна, чем удаление уже имеющихся АСПО. В связи с этим большой интерес представляет класс задач о прогреве продуктивного пласта с целью депарафинизации ПЗП. При решении таких задач возникает ряд трудностей, связанных с поиском точных аналитических выражений для функции температуры. Развитый ранее метод формального асимптотического параметра [1] позволяет находить нулевое приближение задачи о фильтрационных температурных полях в трехслойном пласте. При этом асимптотически усредненная задача для остаточного члена имеет тривиальное решение [2].

Геометрия задачи в прямоугольной системе координат, ось z которой перпендикулярна к границам раздела сред, представлена на рисунке 1. Пласт состоит из трех областей с плоскими границами раздела $z = \pm 1$. Окружающая среда является непроницаемой для нефтепродуктов.

Физические свойства окружающей породы считаются идентичными, в ней преобладает вертикальная теплопроводность так, что членами со второй производной по горизонтальным координатам в уравнениях теплопроводности можно пренебречь [3]. Пласт подвергается тепловой обработке заданной температурой T_0 на границе $x = 0$. В направлении по оси y задача обладает трансляционной симметрией. В пределах среднего слоя установление

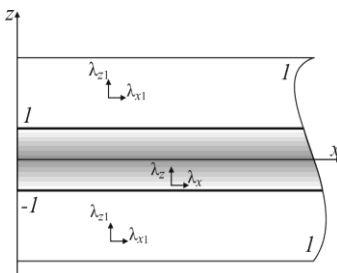


Рис. 1. Геометрия задачи

температуры происходит за короткий промежуток времени, вследствие чего частной производной по времени пренебрегается. Все коэффициенты в уравнениях приняты равными единице.

Математическая постановка параметризованной задачи в безразмерном виде представляется как

$$\frac{\partial T_1}{\partial Fo} - \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} = 0, \quad |z| > 1, \quad Fo > 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad |z| < 1, \quad |x| > 0, \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad T|_{x=0} = T_0 \quad (3)$$

$$T_1|_{Fo=0} = 0, \quad (4)$$

$$T_1|_{z=1} = T|_{z=1}, \quad \left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{1}{\varepsilon} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=1}. \quad (5)$$

На решение накладывается также условие ограниченности на бесконечности. В задачу (1) – (5) уже введен параметр асимптотического разложения ε .

Решение для каждой из областей представляется асимптотической формулой функции температуры по параметру ε [4]

$$T = T^{(0)} + \varepsilon T^{(1)} + \dots + \varepsilon^n T^{(n)} + \theta^{(n)}, \quad (6)$$

$$T_1 = T_1^{(0)} + \varepsilon T_1^{(1)} + \dots + \varepsilon^n T_1^{(n)} + \theta_1^{(n)}.$$

Постановка задачи для нулевого приближения имеет вид

$$\frac{\partial T_1^{(0)}}{\partial Fo} - \frac{\partial^2 T_1^{(0)}}{\partial z^2} = 0, \quad Fo > 0, \quad |z| > 1, \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial^2 T^{(0)}}{\partial x^2} + \frac{\partial T_1^{(0)}}{\partial z} \right|_{z=1} = 0, \quad |x| > 0, \quad |z| < 1, \quad (8)$$

$$T_1^{(0)}|_{Fo=0} = 0, \quad T^{(0)}|_{x=0} = T_0, \quad (9)$$

$$T^{(0)} = T_1^{(0)}|_{z=1}. \quad (10)$$

Решение задачи (7) – (10) легко находится при помощи интегральных преобразований Лапласа - Карсона [6]

$$T^{(0)} = \frac{T_0}{\sqrt{\pi Fo}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau}}\right) d\tau, \quad (11)$$

$$T_1^{(0)} = \frac{T_0}{\sqrt{\pi Fo}} \int_{z-1}^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4Fo}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau-z+1}}\right) d\tau. \quad (12)$$

Вопрос о точности найденного решения и установлении свойства асимптотического остаточного члена нулевого приближения решается представлением функции температуры T следующей формулой [5]

$$T = T^{(0)} + \Theta, \quad T_1 = T_1^{(0)} + \Theta_1, \quad (13)$$

где Θ и Θ_1 – остаточный член. Подставив выражения (13) в (1) – (5) и сгруппировав слагаемые по степеням параметра разложения ε , получим

$$\frac{\partial \Theta_1}{\partial Fo} - \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial z^2} = 0, \quad Fo > 0, \quad |z| > 1, \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} + \varepsilon \left(\frac{\partial^2 T^{(0)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} \right) = 0, \quad |x| > 0, \quad |z| < 1, \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \Theta|_{x=0} = 0, \quad (16)$$

$$\Theta_1|_{Fo=0} = 0, \quad (17)$$

$$\Theta|_{z=1} = \Theta_1|_{z=1}, \quad \left. \frac{\partial \Theta}{\partial z} \right|_{z=1} = \varepsilon \left(\left. \frac{\partial T_1^{(0)}}{\partial z} \right|_{z=1} + \left. \frac{\partial \Theta_1}{\partial z} \right|_{z=1} \right). \quad (18)$$

Усреднив задачу (14) – (18) в интервале центрального слоя, $\langle \Theta \rangle = \int_0^1 \Theta dz$, получим следующую осредненную задачу для остаточного члена:

$$\frac{\partial \Theta_1}{\partial Fo} - \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial z^2} = 0, \quad Fo > 0, \quad |z| > 1, \quad (19)$$

$$\frac{\partial^2 \langle \Theta \rangle}{\partial x^2} + \frac{\partial \Theta_1}{\partial z} \Big|_{z=1} = -\frac{\partial^2 \langle T^{(0)} \rangle}{\partial x^2} + \frac{\partial T_1^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z=1}, \quad |x| > 0, \quad |z| < 1, \quad (20)$$

$$\Theta_1|_{F_0=0} = 0, \quad \langle \Theta \rangle|_{x=0} = 0, \quad (21)$$

$$\langle \Theta \rangle|_{z=1} = \Theta_1|_{z=1}, \quad (22)$$

Для того чтобы задача (19) – (22) имела тривиальное решение необходимо и достаточно обращение в нуль правой части уравнения (20), что выполняется автоматически при осреднении (8) с учетом $\langle T^{(0)} \rangle = T^{(0)}$, следующем из (11).

Таким образом, асимптотически усредненное по толщине центрального слоя значение остаточного члена в нулевом приближении равно нулю $\langle \Theta \rangle_a = 0$. Указанный факт представляет основное свойство остаточного члена нулевого приближения. Это свойство определяет смысл нулевого приближения как «асимптотически в среднем точного».

Библиографический список

1. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Способ отыскания первого коэффициента асимптотического разложения задачи о прогреве пласта // Научно-технический вестник Поволжья. - 2015. - № 4. - С. 31 - 34.
2. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Зеленова М.А. Сопоставление асимптотического решения задачи теплопереноса в скважине с коэффициентами разложения точного решения в ряд Маклорена // Фундаментальные исследования. - 2015. - № 2-27. - С. 6037 - 6042.
3. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Модель температурного поля анизотропного нефтеносного пласта с учетом конвекции / Материалы V Всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 110-летию со дня рождения академика А.Н. Тихонова: математическое моделирование процессов и систем. - 2016. - С. 207 - 211.
4. Зеленова М.А., Салихов И.Р. Моделирование температурных полей восходящего потока газа в скважине / Сборник научных статей международной конференции: Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования. - 2014. - С. 889 - 891.
5. Филиппов А.И., Ахметова О.В., Зеленова М.А., Родионов А.С. Задача термокаротажа с заданным радиальным профилем скорости нефтяного

потока в стволе скважины // Инженерно-физический журнал. - 2013. - Т. 86. - № 1. - С. 172 - 190.

6. Filippov A.I., Akhmetova O.V., Zelenova M.A., Asylbaev M.A. Temperature field in inhomogeneous strongly anisotropic medium with sources // Journal of engineering thermophysics. - 2014. - V 23, - № 2, - pp 158 - 170.

Сведения об авторах

Хайруллина Айгуль Каримовна, магистр 2 года обучения.
Email: a.khairullina@inbox.ru.

Зеленова Марина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: marina_ag@inbox.ru.

УДК 532.546

Хусаинов И.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕЛАКСАЦИИ ДАВЛЕНИЯ В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ ПОСЛЕ ОПРЕССОВКИ

В статье выполнено исследование нагрева пористой среды, насыщенной жидкостью, с помощью акустического поля. Получены функции объемного источника тепла и средней за период колебания мощности сил акустического давления. Исследована зависимость температуры пористой среды от параметров акустического поля.

Ключевые слова: пористая среда, давление, волна, колебание, жидкость, уравнение.

Khusainov I.G.

RESEARCH OF DYNAMICS OF PRESSURE RELAXATION IN THE SPHERICAL FIELD AFTER THE SUPERSSION

The article deals with the study of the heating of a porous medium saturated with a liquid by means of an acoustic field. The functions of a volumetric heat source and an average for a period of oscillation of the power of the acoustic pressure forces are obtained. The dependence of the temperature of the porous medium on the parameters of the acoustic field is investigated.

Key words: porous medium, pressure, wave, oscillation, liquid, equation.

Постоянный контроль параметров призабойной зоны позволяет улучшить процессы эксплуатации нефтяных и газовых

месторождений и, соответственно, увеличивать эффективность эксплуатации скважин. Параметры призабойной зоны исследуются с помощью гидродинамических, геофизических и термогидродинамических методов.

Для оценки коллекторских характеристик призабойной зоны скважины можно использовать метод опрессовки. Этот метод является экспресс методом. Он привлекателен для использования в месторождениях с низкой проницаемостью. В данной работе рассмотрена задача опрессовки сферической полости, окруженной насыщенной газом пористой средой.

Рассмотрим сферическую полость, которая заполнена газом. В исходном состоянии давление газа в пласте вокруг полости постоянно и равно значению p'_0 . При времени $t=0$ в полость дополнительно вводится газ и давление в ней достигает значения p_0 . После этого будет происходить фильтрация газа в пористую среду, а давление в полости стремится к значению p'_0 . Темп релаксации давления в сферической полости зависит от коллекторских характеристик окружающей породы. По времени релаксации давления можно оценить параметры породы вокруг скважины, например, величину коэффициента проницаемости.

Сделаем допущения: скелет пористой среды несжимаемый и однородный, вязкость газа не зависит от температуры и давления. Масса газа в полости изменяется только за счет его фильтрации через стенки полости. Уравнение сохранения массы газа в имеет вид:

$$\frac{d\rho_g}{dt} = -\frac{3}{a} \rho_g v|_{r=a}, \quad (1)$$

где a – радиус полости, ρ_g – плотность газа, v – скорость фильтрации газа через стенки полости.

Давление в пористой среде описывается уравнением пьезопроводности [Ба]:

$$\frac{\partial p'}{\partial t} = \frac{k}{\mu_g m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 p' \frac{\partial p'}{\partial r} \right), \quad a < r < \infty, \quad (3)$$

где μ_g – коэффициент вязкости газа, p' – давление газа вокруг полости, m и k – пористость и проницаемость пористой среды.

Начальное и граничные условия уравнения (2) запишем в виде:

$$p' = p'_0, \quad t = 0, \quad r > a. \quad (3)$$

$$p' = p(t), \quad t > 0, \quad r = a, \quad (4)$$

$$p' = p'_0, \quad t > 0, \quad r \rightarrow \infty. \quad (5)$$

где $p(t)$ – давление газа внутри полости.

В дальнейшем уравнение пьезопроводности будем использовать в линеаризованном приближении:

$$\frac{\partial p'}{\partial t} = \chi_g \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial p'}{\partial r} \right) \quad (6)$$

где χ_g – коэффициент пьезопроводности $\left(\chi_g = \frac{kp'_0}{\mu_g m} \right)$.

Фильтрацию газа опишем с помощью закона Дарси:

$$v' = - \frac{k}{\mu_g} \frac{\partial p'}{\partial r}, \quad (7)$$

где v' – скорость фильтрации газа.

На стенке полости выполняется условие неразрывности среды:

$$v' = v \quad (t > 0, \quad r = a). \quad (8)$$

Уравнение состояния газа имеет вид:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho_g}{\rho_{g0}} \right)^\gamma, \quad (9)$$

где γ – показатель политропы, ρ_{g0} – начальное значение для плотности газа.

Из уравнения (1) можно получить связь давления внутри полости со скоростью фильтрации газа через стенки полости:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = - \frac{3\gamma}{a} v \Big|_{r=a}. \quad (10)$$

Используя принцип Дюамеля [Т], решение уравнения (6) можем записать в виде:

$$p' - p'_0 = \int_0^t \frac{\partial U(x, t-t')}{\partial t} (p(t') - p'_0) dt', \quad (11)$$

$$U(r,t) = \frac{a}{r} \Phi \left(\frac{r-a}{2\sqrt{\chi_g t}} \right), \quad (x > a, t > 0), \quad \Phi(\xi) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi \exp(-\lambda^2) d\lambda, .$$

Используя (7) и (11), из (10) получим интегральное уравнение, описывающее релаксацию давления в полости после опрессовки:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{3k\gamma}{a^2 \mu_g} \int_0^t \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\pi(t-t')/t_{ag}}} \right) (p(t') - p'_0) dt', \quad t_{ag} = \frac{a^2}{\chi_g}. \quad (12)$$

Результаты численных расчетов нелинейного интегрального уравнения (12). В расчетах использовались следующие значения параметров системы: $\gamma = 1.4$, $a = 1$ м, $p'_0 = 1$ МПа.

В работе для оценки коллекторских характеристик пласта используется период полувосстановления давления в полости t_p . Периодом полувосстановления давления называется промежуток времени, в течение которого разница между значениями давлений внутри полости и в пористой среде снижается в два раза от начальной разницы.

На рис. 1 приведены зависимости периода полувосстановления давления от начального безразмерного давления P_0 ($P_0 = p_0/p'_0$). Линия 1 построена при значении проницаемости $k = 10^{-13}$ м², а линия 2 - $k = 10^{-14}$ м².

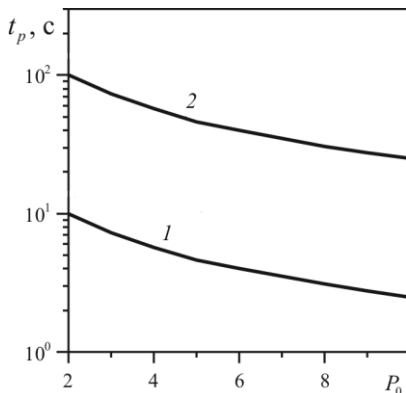


Рис. 1. Зависимости периода полувосстановления давления от значения начального безразмерного давления

Из рисунка видно, что период полувосстановления давления обратно пропорционален значению проницаемости, т.е. уменьшение проницаемости в десять раз приводит к аналогичному увеличению периода полувосстановления давления. Уменьшение начального безразмерного давления приводит также к уменьшению периода полувосстановления давления.

Библиографический список

1. Хафизов Р.М., Хусаинов И.Г., Шагапов В.Ш. Динамика восстановления давления в «вакуумированной» скважине // Прикладная математика и механика. - 2009. – Т.73. - Вып. 4. - С. 615 - 621.
2. Хусаинов И.Г. Волны в заполненном жидкостью цилиндрическом канале: Монография. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, 2015. – 88 с.
3. Хусаинов И.Г. Динамика релаксации давления в полости с плоско-параллельными стенками после ее опрессовки // Современные проблемы науки и образования. - 2014. - № 5.
4. Хусаинов И.Г. Тепловые процессы при акустическом воздействии на насыщенную жидкостью пористую среду // Вестник Башкирского университета. - 2013. - Т.18. - № 2. - С. 350 - 353.
5. Хусаинов И.Г., Хусаинова Г.Я. Исследование параметров пласта методом опрессовки // Современные проблемы науки и образования. - 2014. - № 3.
6. Шагапов В.Ш., Хусаинов И.Г., Хафизов Р.М. Релаксация давления в полости, окруженной пористой и проницаемой породой, при ее опрессовке введением газа // Прикладная механика и техническая физика. - 2006. - Т. 47. - №1. - С.109 - 118.
7. Шагапов В.Ш., Хусаинова Г.Я., Хусаинов И.Г., Хафизов Р.М. Релаксация давления в полости, окруженной пористой и проницаемой горной породой // Физика горения и взрыва. - 2002. - Т.38. - №3. - С.106 - 112.

Сведения об авторах

Хусаинов Исмагилян Гарифьянович, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: ivt30@mail.ru.

УДК 532.546

Хусаинов И.Г.
НАГРЕВ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ ВОЗДЕЙСТВИЕМ
АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В статье выполнено исследование нагрева пористой среды, насыщенной жидкостью, с помощью акустического поля. Получены функции объемного источника тепла и средней за период колебания мощности сил акустического давления. Исследована зависимость температуры пористой среды от параметров акустического поля.

Ключевые слова: пористая среда, давление, волна, колебание, жидкость, уравнение.

Khusainov I.G.
HEATING POROUS MEDIA BY ACOUSTIC FIELD INFLUENCE

The article deals with the study of the heating of a porous medium saturated with a liquid by means of an acoustic field. The functions of a three-dimensional heat source and an average for a period of oscillation in the power of the acoustic pressure forces are obtained. The dependence of the temperature of the porous medium on the parameters of the acoustic field is investigated.

Key words: porous medium, pressure, wave, oscillation, liquid, equation.

Во время эксплуатации нефтяных скважин проницаемость призабойной зоны сильно снижается. Это происходит за счет оседания к стенкам пор парафина, смол и т.п. веществ. Для очистки призабойной зоны применяют различные методы. Одним из способов очистки призабойной зоны является воздействие акустическим полем.

Пусть имеется пористая среда, насыщенная жидкостью. На границе среды имеется источник волн давления, который приводит в колебательное движение жидкость внутри пор.

Математическая модель рассматриваемого процесса состоит из уравнения движения жидкости, закона сохранения массы жидкости, уравнения притока тепла в пористую среду, уравнения состояния жидкости, а также из граничных и начальных условий.

Закон сохранения массы жидкости запишем в форме

$$m \frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \rho_{l0} \frac{\partial u}{\partial x} = 0. \quad (1)$$

Здесь m – пористость, ρ_l – возмущение плотности жидкости, ρ_{l0} – начальное значение плотности жидкости, u – скорость фильтрации жидкости.

Уравнение движения жидкости для рассматриваемой задачи можно записать в виде:

$$\rho_{l0} \frac{\partial u}{\partial t} = -m \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{m\mu}{k} u, \quad x > 0, \quad (2)$$

где p – возмущение давления, k – проницаемость среды, μ – коэффициент вязкости жидкости.

Уравнение состояния для жидкости можно записать в виде

$$p = C_l^2 \rho_l. \quad (3)$$

Наличие источника волн давления на границе пористой среды можно записать в виде [1, 3, 4]:

$$p = A_p \cos \omega t, \quad x = 0, \quad t > 0,$$

где A_p и ω – амплитуда и круговая частота волны.

Будем считать, что призабойная зона шириной l (область $0 < x < l$) засорена, а зона ($x \geq l$) является высокопроницаемой. Тогда граничное условие уравнения (2) имеет вид

$$p = 0, \quad x = l.$$

Используя систему уравнений (1)–(3) можно получить уравнение для давления

$$C_l^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + \frac{1}{t_\mu} \frac{\partial p}{\partial t}, \quad t_\mu = \frac{k\rho_{l0}}{m\mu}. \quad (4)$$

Решение уравнения (4) ищем в виде бегущих волн

$$p(x, t) = C_1 \exp[-i(\omega t - Kx)] + C_2 \exp[-i(\omega t + Kx)].$$

Здесь K – волновое число, C_1 и C_2 – константы, $i = \sqrt{-1}$ – мнимая единица.

Уравнение (4) имеет аналитическое решение равное:

$$p(x, t) = \frac{A_p \exp(-i\omega t)}{1 - \exp(2iKl)} \{ \exp(iKx) - \exp(iK(2l - x)) \}.$$

Волновое число K является комплексной величиной и определяется по формуле

$$K = \alpha + i\delta, \quad \alpha = \frac{\omega}{C_l \sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1 + (t_\mu \omega)^{-2}} + 1}, \quad \delta = \frac{\omega}{C_l \sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1 + (t_\mu \omega)^{-2}} - 1}.$$

Для скорости фильтрации жидкости получено решение

$$u(x, t) = \frac{A_p m \omega \exp(-i\omega t)}{\rho_{l0} C_l^2 K [1 - \exp(2iKl)]} \{ \exp(iKx) + \exp(iK(2l - x)) \}.$$

Физическими величинами от $u(x, t)$ и $p(x, t)$ являются их действительные части.

Средний приток тепла в единицу объема пористой среды за период колебаний определяется по формуле [5, 6]

$$Q(x) = \frac{1}{\tau} \frac{\mu}{k} \int_0^\tau (\operatorname{Re}(u))^2 dt.$$

Среднее за период колебаний значение мощности сил акустического давления вычисляется по формуле [2]

$$N = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \operatorname{Re}(p) \Big|_{x=0} \operatorname{Re}(u) \Big|_{x=0} dt.$$

Температура пористой среды описывается уравнением теплопроводности

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \tilde{Q}. \quad (5)$$

$$\rho c = (1 - m) \rho_s c_s + m \rho_{l0} c_l, \quad \lambda = \lambda_s (1 - m) + \lambda_l m, \quad \tilde{Q}(x) = Q(x), \quad 0 \leq x \leq l,$$

$$\rho c = (1 - m_0) \rho_s c_s + m_0 \rho_{l0} c_l, \quad \lambda = \lambda_s (1 - m_0) + \lambda_l m_0, \quad \tilde{Q}(x) = 0, \quad l < x < \infty.$$

Здесь ρ_s , c_s и λ_s – плотность, теплоемкость и теплопроводность материала скелета пористой среды, c_l и λ_l – теплоемкость и теплопроводность жидкости, m_0 – пористость зоны $l < x < \infty$, m – пористость зоны $0 \leq x \leq l$.

Начальное и граничные условия уравнения (5) имеют вид

$$T = T_0, \quad x \geq 0, \quad t = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad T = T_0, \quad x \rightarrow \infty.$$

На границе $x = l$ происходит обмен теплом между зонами:

$$[T] = 0, \quad \left[\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right] = 0, \quad x = l.$$

В работе выполнен вычислительный эксперимент. Проведено исследование зависимости температурного поля от параметров пористой среды и акустического поля. Уравнение теплопроводности решалось методом прогонки. На рис. 1 представлено температурное поле в пористой среде, соответствующее следующим параметрам акустического поля: $\omega = 200 \text{ с}^{-1}$, $N = 1.3 \text{ кВт/м}^2$, $A_p = 0.8 \text{ МПа}$. Параметры пористой среды и жидкости приняты следующие: $\lambda_s = 0.5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $c_s = 790 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$, $\rho_s = 2600 \text{ кг/м}^3$, $m = 0.2$, $k = 10^{-12} \text{ м}^2$, $\lambda_l = 0.6 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $c_l = 4200 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$, $l = 0.25 \text{ м}$, $T_0 = 300 \text{ К}$.

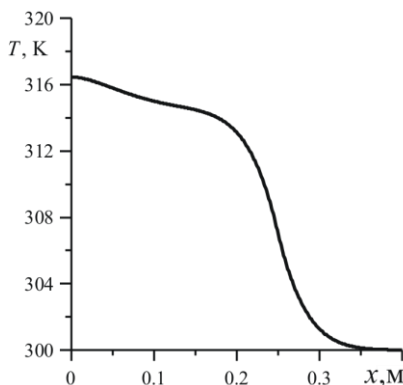


Рис. 1. Распределение температуры в пористой среде после двухчасового воздействия акустическим полем

Воздействием акустического поля можно добиться достаточно глубокого прогревания пористой среды.

Библиографический список

1. Володин С.В., Дмитриев В.Л., Хусаинов И.Г. Распространение линейных волн во влажных насыщенных газом пористых средах // Теплофизика высоких температур. - 2009. - Т.47. - № 5. - С.734 - 740.
2. Скучик Е. Основы акустики: Пер. с англ. – М.: Мир, – Т.2. - 1976. – 534 с.
3. Хусаинов И.Г. Воздействие акустическим полем на насыщенную жидкостью пористую среду // Современные проблемы науки и образования. - 2014. – № 6.

4. Хусаинов И.Г. Волны в заполненном жидкостью цилиндрическом канале: Монография. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, 2015. – 88 с.

5. Хусаинов И.Г. Отражение акустических волн в цилиндрическом канале от перфорированного участка // Прикладная математика и механика. - 2013. – Т. 77. - №3. - С. 441 - 451.

6. Хусаинов И.Г. Тепловые процессы при акустическом воздействии на насыщенную жидкостью пористую среду // Вестник Башкирского университета. - 2013. - Т. 18. - № 2. - С. 350 - 353.

Сведения об авторах

Хусаинов Исмагилян Гарифьянович, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: ivt30@mail.ru.

УДК 534.1.539.3

Шакирьянов М.М.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ТРУБОПРОВОДА В СПЛОШНОЙ СРЕДЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВНУТРЕННЕГО УДАРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Рассмотрены пространственные колебания трубопровода на двух опорах в сплошной среде при действии внутреннего ударного давления. Учитываются силы инерции Кориолиса, выталкивающая сила Архимеда, силы вязкого сопротивления и силы, связанные с ускорением поперечного движения трубы в окружающей среде.

Ключевые слова: трубопровод, сплошная среда, внутреннее ударное давление, пространственные колебания, инерционная и упругая стадии деформации.

Shakiryaynov M. M.

SPATIAL OSCILLATIONS OF A PIPELINE IN A CONTINUOUS MEDIUM UNDER THE ACTION OF INTERNAL SHOCK PRESSURE

The spatial oscillations of the pipeline on two supports in a continuous medium under the action of internal shock pressure are considered. The forces of Coriolis inertia, the buoyant force of Archimedes, the viscous drag force and the forces associated with the

acceleration of the transverse motion of the pipe in the environment are taken into account.

Keywords: pipeline, continuous medium, internal shock pressure, spatial oscillations, inertial and elastic deformation stages.

Во многих отраслях промышленности и инженерных сооружениях для транспортировки жидкостей и газов широко используются трубопроводы. Под действием переменных нагрузок они могут совершать колебательные движения. При их усилении трубопровод может потерять работоспособность или разрушиться. Поэтому исследование пространственных колебаний трубопровода при действии внутреннего переменного и ударного давлений представляет большой интерес.

Рассматриваются пространственные колебания трубопровода и заключенной в нем идеальной несжимаемой жидкости относительно оси, проходящей через опоры, при действии внутреннего ударного давления. Трубопровод прикреплен к опорам с помощью сферических шарниров. Одна опора считается неподвижной, а другая – с линейно-упругими элементами, может смещаться по горизонтальной плоскости. Трубу, изогнутую собственным весом и постоянным давлением заключенной в ней идеальной несжимаемой жидкости, отклоняют на небольшой угол от вертикали и в некоторый момент времени отпускают без начальной угловой скорости. В этот же момент происходит гидравлический удар и в течение его времени действия внутреннее давление в трубе становится равным сумме статической и динамической составляющих. Деформации, связанные с выходом оси трубопровода из плоскости изгиба, предполагаются малыми. Поэтому используется математическая модель изгибно-вращательных движений трубопровода [1]. Учитываются силы инерции Кориолиса, выталкивающая сила Архимеда, силы сопротивления, пропорциональные первой степени скорости, и силы, связанные с ускорением поперечного движения трубы в окружающей среде.

Нелинейные дифференциальные уравнения в частных производных, описывающие изгибно-вращательные движения трубопровода приведены в [2]. В настоящей работе они записываются с учетом взаимодействия внутреннего давления и изменения кривизны, а также окружной и продольной деформаций трубы [3]. Функция прогиба трубопровода, удовлетворяющая условиям крепления на опорах, принимается в виде одночленной

аппроксимации. Эта функция включает в себя статическую и динамическую составляющие прогиба. Далее применением процедуры Бубнова-Галеркина система уравнений в частных производных приводится к двум нелинейным обыкновенным дифференциальным уравнениям изгибных и вращательных колебаний трубы. Затем полученная задача Коши с нулевыми начальными условиями решается с помощью численного метода Рунге-Кутты. Кроме того, для аналитического исследования динамики начального процесса деформирования трубопровода вводятся в рассмотрение инерционная и инерционно-упругая стадии. На инерционной стадии деформации трубы преобладают инерционные и ударные силы. После своего окончания инерционная стадия переходит в инерционно-упругую стадию свободных колебаний. Аналитические зависимости угла поворота и динамической составляющей прогиба трубопровода, полученные на инерционной стадии далее используется при формулировке начальных условий на инерционно-упругой стадии. На инерционно-упругой стадии деформирования приведены аналитические решения линеаризованных уравнений изгибно-вращательных перемещений трубопровода. Применением метода гармонического баланса получено также приближенное аналитическое решение нелинейного уравнения свободных изгибных колебаний трубы. Вычисления были проведены для случая колебаний стальной трубы в водной среде. Дан анализ результатов вычислений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-41-020400 p_a).

Библиографический список

1. Ильгамов М.А. Колебания упругих оболочек, содержащих жидкость и газ. М., Наука, 1969. - 180 с.
2. Ганиев Р.Ф., Ильгамов М.А., Хакимов А.Г., Шакирьянов М.М. Пространственные колебания трубопровода в сплошной среде под действием переменного внутреннего давления // Проблемы машиностроения и надежности машин. - 2016. - № 6. - С. 3 – 13.
3. Ильгамов М.А. Динамика трубопровода при действии внутреннего ударного давления // Изв. РАН. МТТ. - 2017. - № 6. - С. 83 - 96.

Сведения об авторе

Шакирьянов Марат Масгутьянович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМех УФИЦ РАН. E-mail: shakmar9@mail.ru.

УДК 517.956.6; 517.44

Эргашев Т.Г.

ПОТЕНЦИАЛЫ ДВОЙНОГО СЛОЯ ДЛЯ МНОГОМЕРНОГО ДВУОСЕСИММЕТРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Потенциалы играют важную роль при решении краевых задач для эллиптических уравнений. При исследовании потенциалов существенно используются свойства фундаментальных решений данного уравнения. В настоящее время уже известны фундаментальные решения многомерного эллиптического уравнения с одной и двумя линиями вырождения. В данной работе исследуется потенциал двойного слоя, соответствующий одному фундаментальному решению двuosесимметрического уравнения Гельмгольца.

Ключевые слова: двuosесимметрическое уравнение Гельмгольца; фундаментальное решение; потенциал двойного слоя; поверхность Ляпунова; гипергеометрическая функция Аппеля от двух переменных.

Ergashev T.G.

DOUBLE-LAYER POTENTIALS FOR A MULTIDIMENSIONAL BI-AXIALLY SYMMETRIC HELMHOLTZ EQUATION

Potentials play an important rôle in solving boundary value problems of the elliptic equations. In the study of potentials, the properties of the fundamental solutions of the given equation are essentially used. At the present time, fundamental solutions of the multidimensional elliptic equation with one and two degeneration lines are already known. In the present paper, we investigate the first double-layer potential for this equation.

Keywords: the biaxially Helmholtz equation; fundamental solutions; the double-layer potential; the Lyapunov surface; the Appel hypergeometric function in two variables of the second kind.

Многочисленные приложения теории потенциала можно найти в механике жидкости, эластодинамике, электромагнетизме и акустике. С помощью теории потенциала краевые задачи удаётся свести к решению интегральных уравнений.

Потенциал двойного слоя играет важную роль при решении краевых задач для эллиптических уравнений. При этом решение ищется в виде потенциала двойного слоя с неизвестной плотностью, для определения которой применяется теория интегральных уравнений Фредгольма второго рода [2]. В свою очередь такой потенциал выписывается через фундаментальное решение данного эллиптического уравнения.

Пусть $R_m^{2+} = \{(x_1, \dots, x_m) : x_1 > 0, x_2 > 0\}$ часть m - мерного евклидова пространства ($m \geq 2$) точек $x = (x_1, x_2, \dots, x_m)$. В области $\Omega \subset R_m^{2+}$ рассмотрим уравнение

$$H_{\alpha_1, \alpha_2}^{m, \lambda}(u) \equiv \sum_{i=1}^m u_{x_i x_i} + \frac{2\alpha_1}{x_1} u_{x_1} + \frac{2\alpha_2}{x_2} u_{x_2} - \lambda^2 u = 0, \quad (1)$$

где α_1 и α_2 - действительные числа, причем $0 < 2\alpha_1, 2\alpha_2 < 1$, а λ действительное или чисто мнимое постоянное.

Фундаментальные решения уравнения (1) были построены в [10]. Оказывается, когда $\lambda = 0$, все четыре фундаментальные решения уравнения

$$H_{\alpha_1, \alpha_2}^{m, 0}(u) \equiv \sum_{i=1}^m u_{x_i x_i} + \frac{2\alpha_1}{x_1} u_{x_1} + \frac{2\alpha_2}{x_2} u_{x_2} = 0 \quad (2)$$

можно выразить с помощью гипергеометрической функции Аппелла от двух переменных второго рода $F_2(a, b_1, b_2; c_1, c_2; z, t)$, определенной по формуле [1]

$$F_2(a; b_1, b_2; c_1, c_2; z, t) = \sum_{k, l=0}^{\infty} \frac{(a)_{k+l} (b_1)_k (b_2)_l}{(c_1)_k (c_2)_l k! l!} z^k t^l,$$

где $(a)_n$ - символ Похгаммера: $(a)_0 = 1$,
 $(a)_n = a(a+1)(a+2) \dots (a+n-1)$, $n = 1, 2, 3, \dots$

Теория потенциала для простейшего вырождающегося эллиптического уравнения $H_{0, \alpha_2}^{2, 0}(u) = 0$ изложена в [5, 6], а в работах

[8,11] построена теория потенциала двойного слоя для двuosесимметрического уравнения Гельмгольца (т.е. для уравнения (1) при $m=2$ и $\lambda=0$) в первой четверти плоскости. К теории потенциала для уравнения (2) при $m > 2$ посвящены сравнительно мало работ. К этому направлению исследований примыкают работы [3, 4, 7].

В данной работе мы исследуем потенциал двойного слоя, соответствующий одному (первому) фундаментальному решению уравнения (2):

$$q_1(\xi, x) = k_1 r^{-2\alpha} F_2(\alpha, \alpha_1, \alpha_2; 2\alpha_1, 2\alpha_2; \sigma_1, \sigma_2), \quad (3)$$

где

$$k_1 = \frac{4^{\alpha-1} \Gamma(\alpha_1) \Gamma(\alpha_2) \Gamma(\alpha)}{\pi^{m/2} \Gamma(2\alpha_1) \Gamma(2\alpha_2)}, \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 - 1 + m', \quad m' := \frac{m}{2};$$

$$\sigma_1 = \frac{r^2 - r_1^2}{r^2}, \quad \sigma_2 = \frac{r^2 - r_2^2}{r^2};$$

$$\xi = (\xi_1, \dots, \xi_m), \quad r^2 = \sum_{i=1}^m (\xi_i - x_i)^2, \quad r_1^2 = (\xi_1 + x_1)^2 + \sum_{i=2}^m (\xi_i - x_i)^2,$$

$$r_2^2 = (\xi_2 + x_2)^2 + \sum_{i=1, i \neq 2}^m (\xi_i - x_i)^2.$$

Нетрудно проверить, что функция $q_1(\xi, x)$ по переменным $x = (x_1, \dots, x_m)$ является решением уравнения (2) и обладает следующими свойствами:

$$\left. \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial x_i} \right|_{x_i=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = 0. \quad (4)$$

Используя свойства гипергеометрической функции Аппеля от двух переменных, доказываем предельные теоремы и выводим интегральные уравнения, содержащие в ядре плотность потенциала двойного слоя. Всяду в этой работе предполагается, что размерность пространства $m > 2$.

Лемма 1. Для любых точек x и $\xi \in R_m^{2+}$ при $\xi \neq x$ справедливо неравенство:

$$|q_1(\xi, x)| \leq C_1 \frac{r_1^{-2\alpha_1} r_2^{-2\alpha_2}}{r^{m-2}}, \quad (5)$$

где C_1 - постоянная.

Доказательство. Возьмем фундаментальное решение (3). Применяя последовательно разложение [9]

$$F_2(a, b_1, b_2; c_1, c_2; z, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(a)_k (b_1)_k (b_2)_k}{(c_1)_k (c_2)_k} \times \quad (6)$$

$$\times F(a+k, b_1+k; c_1+k; z) F(a+k, b_2+k; c_2+k; t)$$

и известную формулу [1]

$$F(a, b; c; z) = (1-z)^{-b} F\left(c-a, b; c; \frac{z}{z-1}\right), \quad (7)$$

где $F(a, b; c; z) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(a)_i (b)_i}{(c)_i i!} z^i$

- гипергеометрическая функция Гаусса, нетрудно получить оценку (5). Лемма 1 доказана.

Пусть Ω - конечная область в R_m^{2+} , ограниченная поверхностью Ляпунова Γ , открытыми частями Γ_1 и Γ_2 гиперплоскостей $x_1 = 0$ и $x_2 = 0$, соответственно. Границу области Γ_j обозначим через γ_j ($j = 1, 2$).

Рассмотрим интеграл

$$w^{(1)}(x) = \int_{\Gamma} \xi_1^{2\alpha_1} \xi_2^{2\alpha_2} \mu_1(\xi) \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial n_{\xi}} d_{\xi} \Gamma, \quad (8)$$

где $\mu_1(x)$ - непрерывная функция на поверхности $\bar{\Gamma}$. Здесь $\frac{\partial}{\partial n_{\xi}}$

означает нормальную производную относительно ξ .

Интеграл (8) будем называть *первым потенциалом двойного слоя с плотностью $\mu_1(\xi)$* . Очевидно, что $w^{(1)}(x)$ есть регулярное решение уравнения (2) в любой области, лежащей в пространстве $x_1 > 0, x_2 > 0$, не имеющем общих точек ни с поверхностью Γ , ни с гиперплоскостями $x_1 = 0$ и $x_2 = 0$. Как и в случае логарифмического потенциала, можно показать существование потенциала двойного слоя

(8) в точках поверхности Γ для ограниченной плотности $\mu(\xi)$. При $\mu(\xi) = 1$ потенциал двойного слоя (8) обозначим через $w_1^{(1)}(x)$.

Лемма 2. *Справедливы следующие формулы:*

$$w_1^{(1)}(x) = \begin{cases} -1, & x \in \Omega, \\ -\frac{1}{2}, & x \in \Gamma, \\ 0, & x \notin \bar{\Omega}, \end{cases} \quad (9)$$

где $\bar{\Omega} := \Omega \cup \Gamma$.

Доказательство. Случай 1. Пусть точка x находится внутри Ω . Вырежем из области Ω шар малого радиуса ρ с центром в точке x и обозначим через Ω_ρ оставшуюся часть области Ω , а через C_ρ сферу вырезанного шара. В области Ω_ρ функция $q_1(\xi, x)$ - регулярное решение уравнения (2).

Используя известные формулы для вычисления производной гипергеометрической функции Гаусса [11] найдем

$$\frac{\partial}{\partial n_\xi} q_1(\xi, x) = I_0(\xi, x) + I_1(\xi, x) + I_2(\xi, x), \quad (10)$$

где

$$I_0(\xi, x) = -\alpha k_1 (r^2)^{-\alpha} F_2(\alpha + 1, \alpha_1, \alpha_2; 2\alpha_1, 2\alpha_2; \sigma_1, \sigma_2) \frac{\partial}{\partial n_\xi} \{\ln r^2\},$$

$$I_1(\xi, x) = -2\alpha k_1 (r^2)^{-\alpha-1} x_1 F_2(\alpha + 1, \alpha_1 + 1, \alpha_2; 2\alpha_1 + 1, 2\alpha_2; \sigma_1, \sigma_2) \cos(n, \xi_1),$$

$$I_2(\xi, x) = -2\alpha k_1 (r^2)^{-\alpha-1} x_2 F_2(\alpha + 1, \alpha_1, \alpha_2 + 1; 2\alpha_1, 2\alpha_2 + 1; \sigma_1, \sigma_2) \cos(n, \xi_2).$$

Теперь интегрируя нормальную производную $\frac{\partial q_1}{\partial n_\xi}$ с весом $\xi_1^{2\alpha_1} \xi_2^{2\alpha_2}$

по границе области Ω_ρ , в силу формулу Грина [11], получим

$$w_1^{(1)}(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{C_\rho} \xi_1^{2\alpha_1} \xi_2^{2\alpha_2} \frac{\partial}{\partial n_\xi} \{q_1(\xi, x)\} d_\xi C_\rho. \quad (11)$$

Подставив (10) в (11), с учетом (4), найдем

$$w_1^{(1)}(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} [i_0(x) + i_1(x) + i_2(x)], \quad (12)$$

где

$$i_l(x) = \int_{C_\rho} I_l(\xi, x) d_\xi C_\rho, \quad l = 0, 1, 2.$$

Рассмотрим $i_0(x)$. Вводя сферические координаты

$$\xi_1 = x_1 + \rho \cos \varphi_1,$$

$$\xi_i = x_i + \rho \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \dots \sin \varphi_{i-1} \cos \varphi_i, \quad i = 2, \dots, m-1,$$

$$\xi_m = x_m + \rho \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \dots \sin \varphi_{m-2} \sin \varphi_{m-1},$$

$$(0 \leq \rho \leq r, 0 \leq \varphi_1 \leq \pi, \dots, 0 \leq \varphi_{m-2} \leq \pi, 0 \leq \varphi_{m-1} \leq 2\pi),$$

в интеграле $i_0(x)$, получим

$$i_0(x) = -2\alpha k_1 \rho^{-2\alpha-2+m} \int_0^{2\pi} d\varphi_{m-1} \int_0^\pi \sin \varphi_{m-2} d\varphi_{m-2} \int_0^\pi \sin^2 \varphi_{m-3} d\varphi_{m-3} \dots \int_0^\pi \sin^{m-2} \varphi_1 \cdot \\ \cdot (x_1 + \rho \cos \varphi_1)^{2\alpha_1} (x_2 + \rho \sin \varphi_1 \cos \varphi_2)^{2\alpha_2} F_2[\alpha+1, \alpha_1, \alpha_2; 2\alpha_1, 2\alpha_2; \sigma_{1\rho}, \sigma_{2\rho}] d\varphi_1,$$

где

$$\sigma_{1\rho} = -\frac{4x_1(x_1 + \rho \cos \varphi_1)}{\rho^2}, \quad \sigma_{2\rho} = -\frac{4x_2(x_2 + \rho \sin \varphi_1 \cos \varphi_2)}{\rho^2}.$$

Теперь применяя последовательно формулы (6) и (7), получим

$$i_0(x) = -2\alpha k_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_{m-1} \int_0^\pi \sin \varphi_{m-2} d\varphi_{m-2} \int_0^\pi \sin^2 \varphi_{m-3} d\varphi_{m-3} \dots \int_0^\pi \left(\frac{(x_1 + \rho \cos \varphi_1)^2}{\rho^2 + 4x_1(x_1 + \rho \cos \varphi_1)} \right)^{\alpha_1} \\ \cdot \left(\frac{(x_2 + \rho \sin \varphi_1 \cos \varphi_2)^2}{\rho^2 + 4x_2(x_2 + \rho \sin \varphi_1 \cos \varphi_2)} \right)^{\alpha_2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha+1)_k (\alpha_1)_k (\alpha_2)_k}{(2\alpha_1)_k (2\alpha_2)_k k!} \left(\frac{\sigma_{1\rho}}{1-\sigma_{1\rho}} \right)^k \left(\frac{\sigma_{2\rho}}{1-\sigma_{2\rho}} \right)^k \\ \cdot F \left[2\alpha_1 - \alpha - 1, \alpha_1 + k; 2\alpha_1 + k; \frac{\sigma_{1\rho}}{\sigma_{1\rho} - 1} \right] F \left[2\alpha_2 - \alpha - 1, \alpha_2 + k; 2\alpha_2 + k; \frac{\sigma_{2\rho}}{\sigma_{2\rho} - 1} \right] \sin^{m-2} \varphi_1 d\varphi_1.$$

Прежде чем перейти к пределу в интеграле $i_0(x)$ при $\rho \rightarrow 0$, отметим, что значение произведения $m-1$ отдельных, один от другого не зависящих, интегралов, равно:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi_{m-1} \int_0^\pi \sin \varphi_{m-2} d\varphi_{m-2} \int_0^\pi \sin^2 \varphi_{m-3} d\varphi_{m-3} \dots \int_0^\pi \sin^{m-2} \varphi_1 d\varphi_1 = \frac{2\pi^{m/2}}{\Gamma(m/2)}, \quad m=2,3,\dots$$

Теперь переходив к пределу в интеграле $i_0(x)$ при $\rho \rightarrow 0$ и применив известную формулу суммирования для гипергеометрической функции

$$F(a, b; c; 1) = \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)}, \quad c \neq 0, -1, -2, \dots, \operatorname{Re}(c-a-b) > 0,$$

окончательно получим

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} i_0(x) = -1. \quad (13)$$

Совершенно так же, как и при вычислении интеграла $i_0(x)$, можно показать, что

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} i_1(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} i_2(x) = 0. \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует, что в точке $x \in \Omega$ имеет место равенство

$$w_1^{(1)}(x) = -1.$$

Случай 2. Пусть теперь точка x совпадает с некоторой точкой M_0 , лежащей на поверхности Γ . Проведем сферу малого радиуса ρ с центром в точке x . Эта сфера вырежет часть Γ_ρ поверхности Γ . Оставшуюся часть поверхности обозначим через Γ' , т.е. $\Gamma' = \Gamma - \Gamma_\rho$. Обозначим через C'_ρ часть сферы C_ρ , лежащей внутри области Ω и рассмотрим область Ω_ρ , ограниченную поверхностями Γ' , C'_ρ и Γ_1 . Тогда имеем

$$w_1^{(1)}(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{\Gamma'} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \int_{\xi_2}^{\xi_2} \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial n_\xi} d_\xi \Gamma'. \quad (15)$$

Так как точка x лежит вне этой области, то в этой области функция $q_1(\xi, x)$ является регулярным решением уравнения (2) и

$$\int_{\Gamma'} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \int_{\xi_2}^{\xi_2} \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial n_\xi} d_\xi \Gamma' = \int_{C'_\rho} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \int_{\xi_2}^{\xi_2} \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial n_\xi} d_\xi C'_\rho. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (15), с учетом (4), получим

$$w_1^{(1)}(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{C'_\rho} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \int_{\xi_2}^{\xi_2} \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial n_\xi} d_\xi C'_\rho. \quad (17)$$

Вводя снова сферические координаты в интеграле (17) и переходя к пределу при $\rho \rightarrow 0$, получим

$$w_1^{(1)}(x) = -\frac{1}{2}, \quad x \in \Gamma.$$

Случай 3. Положим, наконец, что точка x лежит вне области Ω . Тогда функция $q_1(\xi, x)$ есть регулярное решение уравнения (2) внутри области Ω с непрерывными производными всех порядков вплоть до поверхности Γ , и в силу формулу Грина [11]

$$w_1^{(1)}(x) = 0, \quad x \notin \bar{\Omega}.$$

Лемма 2 доказана.

Теорема 1. *Если поверхность Ляпунова Γ подходит к границам областей Γ_1 и Γ_2 под прямым углом, то*

$$\int_{\Gamma} \xi_1^{2\alpha_1} \xi_2^{2\alpha_2} \left| \frac{\partial q_1(\xi, x)}{\partial n_\xi} \right| d_\xi \Gamma \leq C_2,$$

где C_2 - постоянная.

Доказательство следует из формулы (10) и из условий наложенных на поверхность Ляпунова Γ .

Формулы (9) показывают, что при $\mu_1(\xi) \equiv 1$ потенциал двойного слоя терпит разрыв, когда точка x пересекает поверхность Γ . Вместе с тем, как мы сейчас увидим, при довольно широких условиях существуют пределы значений потенциала двойного слоя, когда точка x стремится к произвольной точке $\xi \in \Gamma$ либо изнутри, либо извне.

Имеет место

Теорема 2. *Потенциалы двойного слоя $w^{(1)}(x)$ имеют пределы при стремлении точки x к точке s поверхности Γ извне или изнутри. Если предел значений $w^{(1)}(x)$ изнутри обозначить через $w_i^{(1)}(s)$, а предел извне через $w_e^{(1)}(s)$, то для непрерывной плотности $\mu_1(s)$ имеют место формулы*

$$w_i^{(1)}(s) = -\frac{1}{2} \mu_1(s) + \int_{\Gamma} \mu_1(t) K_1(s, t) d_t \Gamma,$$

$$w_e^{(1)}(s) = \frac{1}{2} \mu_1(s) + \int_{\Gamma} \mu_1(t) K_1(s, t) d_t \Gamma,$$

где $s = (s_1, s_2, \dots, s_m)$, $t = (t_1, t_2, \dots, t_m)$, $K_1(s, t) = t_1^{2\alpha_1} t_2^{2\alpha_2} \frac{\partial}{\partial n_t} \{q_1(t, s)\}$,

точки s и t лежат на поверхности Γ .

Доказательство теоремы 2 следует из лемм 1-2 и теоремы 1.

Функция

$$w_0^{(1)}(s) = \int_{\Gamma} \mu_1(t) K_1(s, t) d_t \Gamma$$

непрерывна при $s \in \bar{\Gamma}$, что следует из хода доказательства теоремы 2. В силу результатов теоремы 1 и непрерывности функций $w_0^{(1)}(s)$ и $\mu_1(s)$ при $s \in \bar{\Gamma}$, следует, что потенциал двойного слоя $w^{(1)}(s)$ есть функция непрерывная внутри области Ω вплоть до поверхности Γ . Точно так же функция $w^{(1)}(s)$ непрерывна вне области Ω вплоть до поверхности Γ .

Библиографический список

1. Бейтмен, Г. Высшие трансцендентные функции / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. - М.: Наука, 1973. - Т.1. - 296 с.
2. Гюнтер, Н.М. Теория потенциалов и ее применение к основным задачам математической физики / Н.М. Гюнтер - М.: Гостехиздат, 1953. - 416 с.
3. Мавлявиев, Р.М. Решение основных краевых задач для одного В-эллиптического уравнения методом потенциалов / Р.М. Мавлявиев // Известия ВУЗов. Математика. - 2002. - №9(484). - С.64 - 66.
4. Мухлисов, Ф.Г. Решение краевых задач для вырождающегося эллиптического уравнения второго рода методом потенциалов / Ф.Г. Мухлисов., А.М. Нигмедзянова // Известия ВУЗов. Математика. - 2009. - №8. - С.57 - 70.
5. Пулькин, С.П. Некоторые краевые задачи для уравнения $u_{xx} \pm u_{yy} + px^{-1}u_x = 0$. / С.П. Пулькин // Ученые записки Куйбышевского пединститута. - 1953. - Вып.21. - С. 3 - 55.
6. Смирнов, М.М. Вырождающиеся эллиптические и гиперболические уравнения / М.М. Смирнов. - М.: Наука, 1966. - 292 с.
7. Хайруллин, Р.С. Теория потенциала для модельного уравнения второго рода / Р.С. Хайруллин // Известия ВУЗов. Математика. - 1992. - №3. - С.64 - 73.
8. Эргашев, Т.Г. Четвертый потенциал двойного слоя для обобщенного двусимметрического уравнения Гельмгольца / Т.Г. Эргашев // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. - 2017, - № 50. - С.45 - 56.

9. Burchnall, J.L. Expansions of Appell's double hypergeometric functions / J.L. Burchnall, T.W. Chaundy // Quart. J. Math. Oxford. - 1940, - Ser. 11. - P.249 - 270.

10. Ergashev, T.G. Fundamental solutions of the bi-axially symmetric Helmholtz equation / T.G. Ergashev, A. Hasanov // Uzbek Mathematical Journal. - 2018. - №1. - P.55 - 64.

11. Srivastava, H.M. Double-layer potentials for a generalized bi-axially symmetric Helmholtz equation / H.M. Srivastava, A. Hasanov, J. Choi // Sohag Journal of Mathematics. - 2015.2, - No.1. - P. 1 - 10.

Сведения об авторе

Эргашев Тухтасин Гуламжанович, кандидат физико-математических наук, докторант Института математики им. В.И.Романовского АН Республики Узбекистан. E-mail: ergashev.tukhtasin@gmail.com.

**Секция «Молекулярная структура и свойства
конденсированного состояния, наноматериалы,
нанокомпозиты»**

УДК 544.22

**Аксенов Д.А., Фаизова С.Н., Дудник Е.А., Фаизов И.А.
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
ХРОМОЦИРКОНИЕВОЙ БРОНZE ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

При обработке методом интенсивной пластической деформации кручения под высоким давлением сплава системы Cu-Cr-Zr происходят немонотонные изменения свойств. Показано, что причиной таких изменений являются фазовые превращения, происходящие с частицами вторых фаз, - деформационно-индуцированное растворение и/или деформационно-стимулированный распад твердого раствора.

Ключевые слова: деформационно-стимулированный распад твердого раствора, фазовые превращения, интенсивная пластическая деформация, вакансии, дислокации, прочность, медные сплавы.

**Aksenov D.A., Faizova S.N., Dudnik E.A., Faizov I.A.
STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN
CHROMOCIRCONIUM BRONZE AT SEVERE PLASTIC
DEFORMATION BY HIGH-PRESSURE TORSION**

During severe plastic deformation of high pressure torsion the alloy of the Cu-Cr-Zr system, nonmonotonic properties change occurs. It is shown that the cause of such changes are phase transformations occurring

© Аксенов Д.А., Фаизова С.Н., Дудник Е.А., Фаизов И.А., 2018

with the second phases, deformation-induced dissolution and deformation-stimulated decomposition of the solid solution.

Keywords: deformation-stimulated decomposition of a solid solution, phase transformations, severe plastic deformation, vacancies, dislocations. strength, copper alloys.

В условиях интенсивных пластических деформаций (ИПД) хромоциркониевых бронз происходят нетипичные фазовые превращения вторых фаз, за счет которых становится возможным достижение уникального сочетания функциональных свойств – повышенной прочности и высокой электропроводности.

В работах [1,2] показано, что при ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП) в сплавах данного класса реализуются два кинетически разнонаправленных процесса: деформационно-стимулированный распад твердого раствора (ТР) и деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз. В результате происходит изменений характеристик ансамбля частиц на каждом этапе обработки, как следствие, свойств сплава. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволило однозначно установить повышение концентрации ТР в образцах после обработки РКУП, что и привело к последующему существенному повышению прироста прочности и восстановлению электропроводности во время пост-деформационного старения образцов.

Эксперименты с более существенными нагрузками и, соответственно, со значительными величинами накопленной деформации при интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением (ИПДК) образцов сплава системы Cu-Cr-Zr показали, что роль каждого из выше означенных процессов на каждом этапе может изменяться. Для того, чтобы убрать условия для проявления обоих механизмов, образцы в исходном состоянии были подвергнуты длительному отжигу при температуре 450°C благоприятной для полного распада ТР.

Критериями оценки достижения минимальной концентрации легирующих элементов в ТР являются достижение максимальных значений микротвердости и электропроводности (рис. 1, а). Кроме того, на кривых ДСК - полное отсутствие пиков, соответствующих распаду ТР (рис. 1, б).

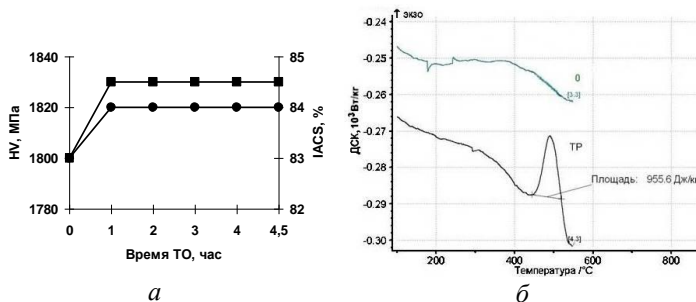


Рис. 1. Оценка степени распада пересыщенного ТР: *а* – изменение микротвердости (■) и электропроводности (●) в зависимости от времени отжига, *б* – ДСК спектры: образец в состоянии с предельно низкой концентрацией ТР (кривая 0), для сравнения приведен спектр для эталонного образца в состоянии пересыщенного ТР (кривая ТР)

Было установлено, что в зависимости от этапа обработки ИПДК доминирует либо растворение частиц вторых фаз и образование нового твердого раствора, либо распад ТР и появление новых мелкодисперсных частиц.

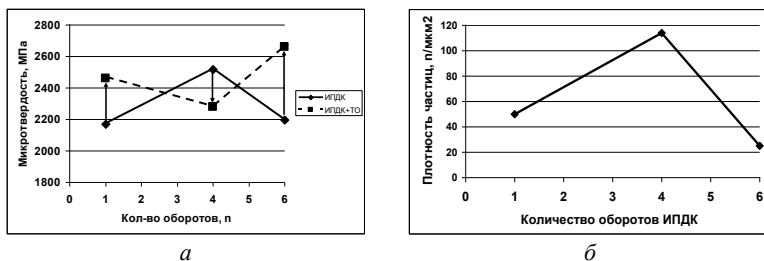


Рис. 2. Изменение микротвердости (*а*) и плотности частиц (*б*) после ИПДК и термообработки 450°C

После 4 оборотов ИПДК повышается концентрация легирующих элементов в ТР по сравнению с исходным состоянием, о чем свидетельствует появляющийся пик на кривых ДСК, снижение электропроводности, увеличение микротвердости и параметра решетки (рис. 2 и 3). При пост-деформационной термообработке электропроводность и параметр решетки восстанавливаются до значений исходного отожженного состояния, а микротвердость увеличивается.

Однако после 6 оборотов пик ДСК вновь исчезает, параметр решетки близок к значению исходного образца, а после пост-деформационного отжига электропроводность возрастает, но, самое удивительное, что происходит разупрочнение сплава.

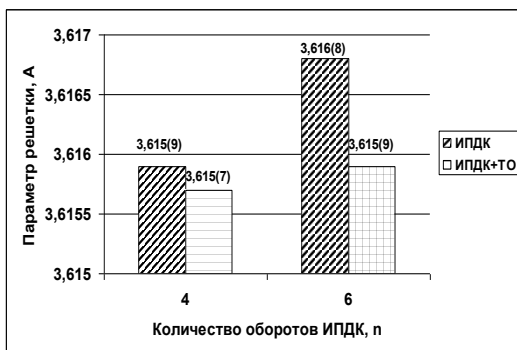


Рис. 3. Изменение параметра решетки сплава Cu - 0.6%-0.1%Zr в процессе ИПДК

Таким образом, комплекс полученных результатов подтверждает, что немонотонность изменений свойств сплава Cu-0.6%-0.1%Zr в процессе ИПДК определяется доминирующим процессом, связанным с фазовыми превращениями частиц вторых фаз: после 4 оборотов доминирующим являлся процесс деформационно – индуцированного растворения частиц, а после 6 оборотов – деформационно-стимулированный распад ТР.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-08-01290-а.

Библиографический список

1. Фаизов И.А., Мулюков Р.Р. и др. Растворение частиц вторых фаз в низколегированном медном сплаве системы Cu-Cr-Zr при обработке методом равноканального углового прессования // Письма о материалах. - 2018. - Т. 8. - №1. - С. 110 - 114.
2. И.А. Фаизов, Г.И. Рааб и др. Растворение частиц вторых фаз сплава системы Cu-Cr-Zr в условиях равноканального углового прессования // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Физика. – 2016. - Т.21. - №3. - С. 1387 – 1391.

Сведения об авторах

Аксенов Денис Алексеевич, м.н.с. Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН. E-mail: spirit13@bk.ru.

Фаизова Светлана Никитична, физико-математических наук, доцент кафедры УСТС УГНТУ. E-mail: snfaiz@mail.ru.

Дудник Евгения Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики РИИ АлтГТУ. E-mail: evgdudnik@yandex.ru.

Фаизов Ильшат Альбертович, кандидат физико-математических наук, с.н.с. ИПСМ РАН. E-mail: iafaiz@mail.ru.

УДК 538.9

**Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В.,
Нигматуллина Г.Р.**

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ CU₂SE И AG₂TE

В данной статье представлены результаты исследования динамики решетки суперионных соединений Cu₂Se и теоретический расчет фононного спектра Ag₂Te. Приведен сравнительный анализ экспериментально полученных данных с теоретическими расчетами для данных соединений.

Ключевые слова: динамика решетки, суперионные проводники, метод неупругого рассеяния нейтронов, теллурид серебра, селенид меди.

**Bikkulova N.N., Kurbangulov A.R., Cygankova L.V.,
Nigmatullina G.R.**

LATTICE DYNAMICS OF THE SUPERIONIC CONDUCTORS CU₂SE AND AG₂TE

This article presents the results of studies of lattice dynamics of Cu₂Se superionic compounds and a theoretical calculation of the Ag₂Te phonon spectrum. The comparative analysis of experimentally obtained data with theoretical calculations for these connections is provided.

Keywords: lattice dynamics, superionic conductors, inelastic neutron scattering method, silver telluride, copper selenide.

Использование метода неупругого рассеяния медленных нейтронов, для изучения динамики решетки суперионных проводников, открывает новые возможности комплексного исследования условий, способствующих образованию суперионного состояния и определения характера связей между различными элементами решетки. Данный метод позволяет получить экспериментальные данные о структуре, динамике ионной решетки, механизме проводимости.

Эксперименты проводились на двойном времяпролетном спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ, который расположен на одном из нейтронных пучков импульсного быстрого реактора ИБР-2 в Лаборатории Нейтронной Физики им. И.М. Франка ОИЯИ, (г. Дубна).

Порошкообразные образцы весом около 65 грамм, при комнатной температуре, помещались в контейнеры из алюминиевой фольги размером $3 \times 70 \times 110$ мм³. Образцы устанавливались в геометрии на отражение с углом 60° к пучку падающих нейтронов. Анализируя полученные спектры неупругого рассеяния нейтронов, можно сказать, что зависимость спектров от угла рассеяния, в каждой группе детекторов $2\theta_1$ и $2\theta_2$, незначительна.

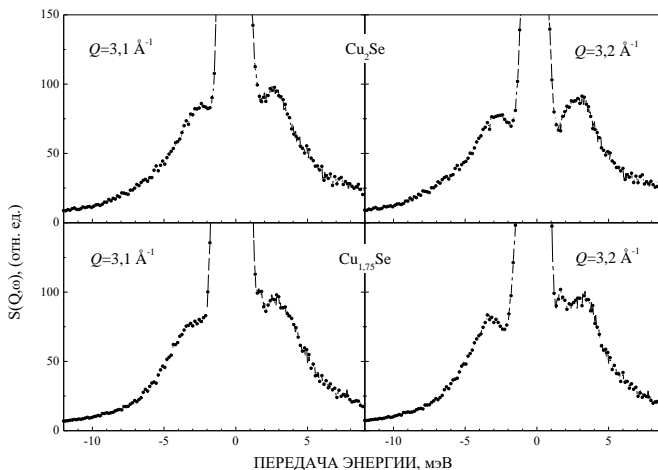


Рис. 1. Динамический структурный фактор для Cu_2Se и $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ при комнатной температуре

Спектры суммировались по пяти углам рассеяния для каждой группы детекторов, с целью улучшения статистической точности. Пики, наблюдаемые для углов рассеяния $2\theta_1$ в спектрах Cu_2Se и $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ при $\varepsilon \approx 3 - 4$ мэВ согласуется с данными приведенными в работах Сакумы [1, 2] в которой низкочастотные моды связывались с локализованными бездисперсионными колебаниями меди. Интенсивность этих пиков значительно выше рассеяния от акустических и оптических мод.

Обобщенная плотность фонных состояний для несуперионной фазы Cu_2Se . Низкочастотная часть спектра в основном сохраняет свой вид, её можно связать с колебаниями в подвижной подсистеме катионов меди. В высокочастотной части спектра – 20 - 30 мэВ, наблюдаются некоторые изменения.

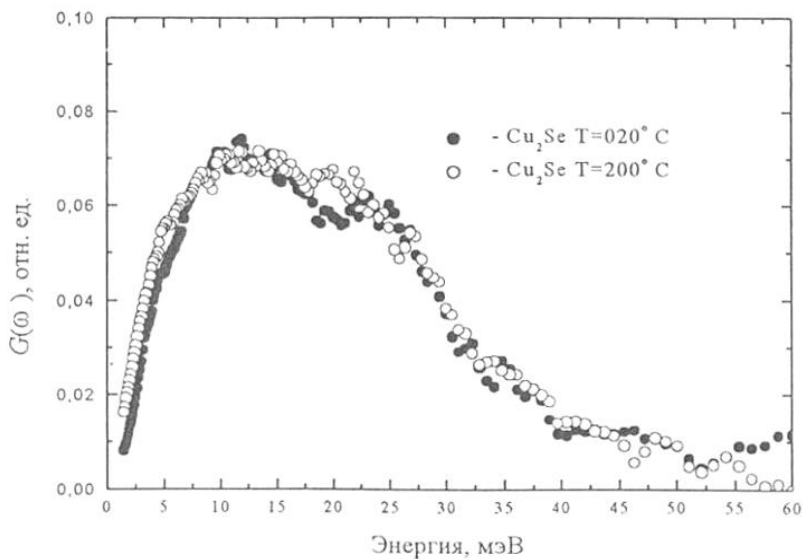


Рис. 2. Плотность фонных состояний в низкотемпературной ($T = 20^\circ\text{C}$) и высокотемпературной ($T = 200^\circ\text{C}$) фазах. Спектры $G(\omega)$ нормированы на единицу по площади в интервале энергий 0 – 30 мэВ

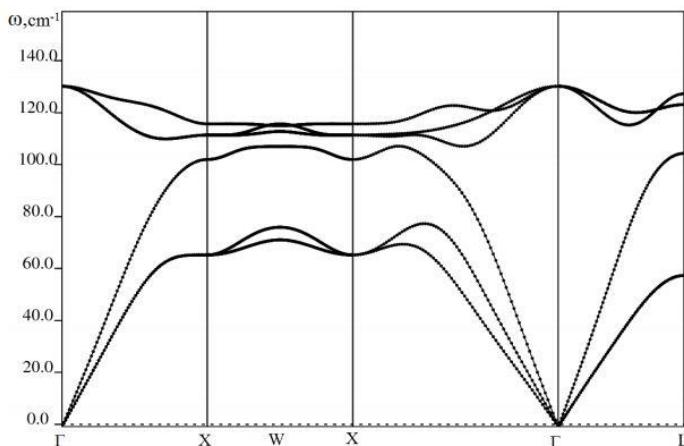


Рис. 3. Кривые дисперсии фононов в Cu_2Se

Из теоретически рассчитанных и экспериментально полученных кривых дисперсии фононов Cu_2Se можно видеть, что низкоэнергетические акустические ветви в фононном спектре соответствуют энергии ≈ 5 мэВ, что несколько отличается от экспериментальных данных 3.5 – 4 мэВ.

Статья подготовлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-32-00675 «Компьютерный дизайн структуры нанокристаллического состояния, модельные расчеты зонной структуры и динамики решетки селенида меди и теллурида серебра».

Библиографический список

1. Sakuma T., Shibata K. Low-Energy Excitation in $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ // J. Phys. Society of Japan. - 1989. - vol. 58. - № 9. - P. 3061 - 3064.
2. Sakuma T., Aoyama T., Takahashi H., Shimojo Y., Morii Y. Diffuse neutron scattering from the superionic phase of Cu_2Se . // J. Physica B. - 1995. - Vol. 213-214. - P. 399 – 401.
3. Quantum-ESPRESSO: <http://www.quantum-espresso.org>.

Сведения об авторах

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

Курбангулов Азат Рифкатович, старший преподаватель СФ БашГУ.
Email: azatkurbanstr@mail.ru.

Цыганкова Ляйсан Валиуловна, старший преподаватель СФ БашГУ.
Email: bickulova@mail.ru.

Нигматуллина Гульназ Рамазановна, аспирант кафедры общей физики БашГУ. Email: 0109gulnazik@mail.ru.

УДК 538.9

**Ермилов Н.В., Биккулова Н.Н.
СИСТЕМА ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ
РЕШЕНИЙ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕГО
ПРЕДПРИЯТИЯ**

В статье рассматривается подход к разработке системы поддержки принятия решений, обеспечивающей снижение энергетических затрат на нефтегазодобывающем предприятии и повышение экологической безопасности процесса добычи углеводородов. Обсуждаются архитектура и принципы функционирования такой системы, а также классы решаемых ею задач. Благодаря включению в состав СППР онтологии обеспечивается ее настройка на предметную область и типы решаемых задач.

Ключевые слова: система поддержки принятия решений, онтология задач, онтология предметной области, решатель, модуль поддержки принятия решений, мониторинг нефтегазодобывающего предприятия, анализ, оптимизация.

**Ermilov N.V., Bikkulova N.N.
ADMISSION SUPPORT SYSTEM
DECISIONS FOR OIL AND GAS PRODUCERS
ENTERPRISES**

The article considers an approach to the development of a decision support system that ensures a reduction in financial costs for oil and gas production and an increase in the environmental safety of the hydrocarbon production process. The architecture and principles of operation of such systems discussed, as well as the classes of problems solved by it. By incorporating the ontology of its ontology into the DSS on the subject domain and the types of problems to be solved.

© Ермилов Н.В., Биккулова Н.Н., 2018

Key words: decision support system, task ontology, domain ontology, solver, decision support module, monitoring of oil and gas producing corporation, analysis, optimization.

В России очень остро стоит проблема повышения энергетической эффективности и экологической безопасности нефтегазодобывающих предприятий (НГДП). В настоящее время на таких предприятиях используется достаточно большое количество АСУ ТП [1], но, как правило, они установлены на локальных объектах и обслуживают только основной производственный процесс, а именно - добычу углеводородного сырья, не затрагивая при этом, например, транспортное обслуживание и проведение плановых и экстренных ремонтов. К тому же эти системы, действуя локально, обеспечивают управление и мониторинг только отдельно взятого объекта или процесса, в то время как для принятия эффективных решений требуется иметь интегральную информацию обо всех объектах и процессах технологической инфраструктуры НГДП. В связи с этим такие системы не могут обеспечить ЛПР (лицо, принимающее решение) необходимой информацией обо всех процессах, влияющих на эффективность и экологическую безопасность работы предприятия.

Для снижения энергетических затрат нефтегазодобывающего предприятия и повышения экологической безопасности его работы необходима система оперативного мониторинга технологической инфраструктуры (СОМТИ). Важным компонентом такой системы является подсистема, обеспечивающая поддержку принятия решений для ЛПР. Такая система поддержки принятия решений (СППР) должна на основе анализа статической и динамической информации об объектах технологической инфраструктуры предприятия вырабатывать для ЛПР рекомендации по предотвращению аварийных ситуаций на НГДП, улучшению показателей его работы, проведению планового технического обслуживания или экстренного ремонта объектов, списанию объектов и замене их новыми, оптимизации потоков технологического транспорта. Технологическая инфраструктура предприятия может быть подвержена как структурным, так и качественным изменениям. Например, на предприятии могут появиться новые виды оборудования. Также может возникнуть потребность в решении новых задач. Поэтому система оперативного мониторинга технологической

подсистемы управления (ПУ) СОМТИ и обмен данных с ЦХД СОМТИ, и супервизора, организующего работу решателей, обеспечивающих в СППР решение определенных классов задач.

Решение конкретных задач СОМТИ реализуется отдельными модулями поддержки принятия решений, за исполнение (интерпретацию) которых отвечает один из решателей.

В СППР СОМТИ используется два решателя: Semp - интерпретатор продукционных правил системы Semp-ТАО [2] и GLPK - решатель задач целочисленного линейного программирования (ЦЛП) [3]. Каждый решатель имеет свой формат входных и выходных данных, поэтому для каждого из них разработан адаптер для обмена данными между ним и локальной памятью СППР (Semp-адаптер и GLPK-адаптер).

Для того чтобы упростить и унифицировать обмен информацией между разнородными компонентами и модулями СППР (адаптерами, супервизором, решателями, модулями поддержки принятия решений и др.), а также ЦХД СОМТИ, разработан формат представления данных в виде объектов (экземпляров понятий) онтологии [4], описывающей предметную и проблемную область системы.

Дополнительно СППР СОМТИ включает ряд вспомогательных инструментальных средств (редактор онтологий, конфигуратор системы), обеспечивающих настройку, конфигурирование и управление системой.

Онтология системы состоит из двух взаимосвязанных онтологий - онтологии предметной области и онтологии решаемых задач [5].

Онтология ПО описывает модель предметной области в виде понятий и отношений между ними (см. рис. 2). Базовыми понятиями (классами) онтологии ПО являются: *Объект*, *Нормативно-справочный объект*, *Состояние*, *Результат*.

В классе *Объект* выделяются подклассы *Оборудование* (насосные установки, трансформаторы, трубопроводы и т.п.), *Подвижные объекты* (автоцистерны, грузовики, автобусы и другие виды автотранспорта) и *Дорожная сеть*. Объекты могут находиться в том или ином состоянии, для описания которого вводится класс *Состояние*. В свою очередь класс *Состояние* имеет следующие подклассы: *Неисправность*, *Поломка*, *Штатное состояние*, *Предварительное состояние* и др.

Важное место в онтологии ПО занимает описание топологии

технологической инфраструктуры предприятия. Взаимное расположение и связность объектов технологической инфраструктуры задается отношениями «Содержит», «Входит», «Выходит».

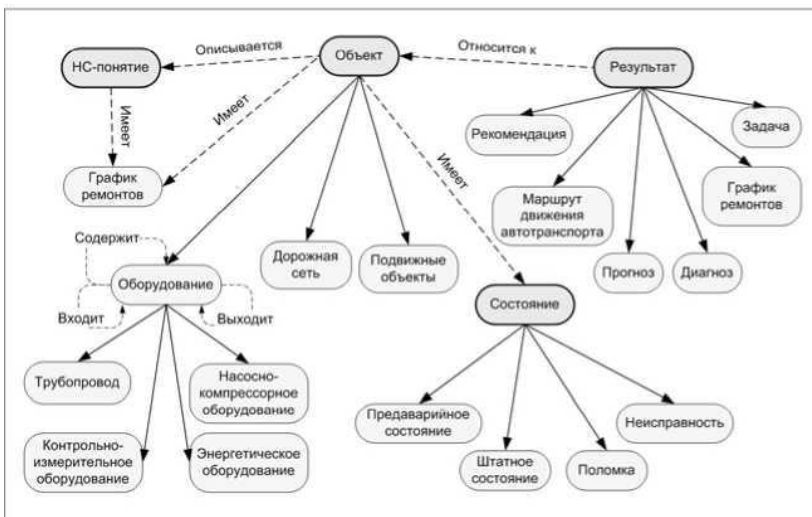


Рис. 2. Онтология определения области СППР СОМТИ

Для контроля соответствия параметров объектов анализа нормативным значениям используется нормативно-справочная информация: для каждого понятия, представляющего некоторый вид оборудования или контейнера оборудования, заводится специальное понятие, которое мы будем называть нормативно-справочное или *НС-понятие*. Это *НС - понятие* имеет тот же набор атрибутов, что и оригинальное (исходное) понятие, но числовые значения его атрибутов задаются парой чисел, которые определяют интервал изменения атрибута данного понятия согласно нормативу (техпаспорту).

Каждый объект технологической инфраструктуры имеет свой *График ремонтов*, в котором собрана информация о плановых, текущих и срочных ремонтах данного объекта.

Результатами работы СППР являются *Диагнозы* состояния оборудования и подвижных объектов, *Рекомендации* для ЛПП, *Прогнозы* изменения состояния объектов, решения транспортных

задач (*Маршруты движения автотранспорта*), скорректированные *Графики ремонтов* и т.п. Отдельным результатом может быть порожденная исполняемым модулем поддержки принятия решений *Задача*, в которой, например, более детально анализируется тот или иной объект.

Онтология задач включает описания решаемых системой задач и модулей поддержки принятия решений, реализующих решения этих задач.

Для описания задачи вводится понятие (класс) *Задача*, имеющий атрибуты «Имя задачи» и «Параметры задачи».

Последний атрибут представляет собой множество пар вида $\langle Csd, Lo \rangle$, где *Csd* - класс онтологии ПО, *Lo* - список имен объектов класса *Csd*, для которых должна быть решена данная задача. Если *Lo* - не задано (пусто), то считается, что задача решается для всех объектов класса *Csd*.

Для представления модуля поддержки принятия решений в онтологии задач вводится класс *Модуль*, имеющий атрибут «Имя модуля».

На задачах определены отношения «Подзадача» и «Порождает». Первое отношение связывает некоторую задачу с другими задачами (ее подзадачами), решение которых требуется для решения данной задачи. Отношение «Порождает» определяет потенциальную возможность порождения одной задачи другой. Вводится также отношение «Реализует», связывающее модуль принятий решений с задачей, решение которой он обеспечивает.

Все модули поддержки принятия решений хранятся в репозитории и снабжены следующими атрибутами: «Имя модуля», «Входные данные», «Выходные данные», «Решатель».

Атрибут «Входные данные» определяет множество типов (классов) объектов, необходимых для функционирования модуля. Значение атрибута имеет вид $\langle Cin, Rin, Ain \rangle$, где *Cin* - множество классов онтологии ПО, *Rin* - множество отношений онтологии ПО, заданных на классах *Cm*, *Ain* - множество ограничений на значения атрибутов объектов классов из *Cm*. Ограничения *Ain* служит для фильтрации объектов, для которых необходимо решить задачу. Если модуль реализует задачу, у которой есть параметры, то параметры задачи добавляются к множеству ограничений *Ain*.

Атрибут «Выходные данные» определяет множество классов, объекты которых могут быть созданы модулем в качестве

результатов его работы.

Атрибут «Решатель» задает имя программной системы, которая будет исполнять данный модуль поддержки принятия решений.

При необходимости набор модулей поддержки принятия решений может быть расширен с помощью конфигулятора системы, который позволяет регистрировать новые модули и включать их в репозиторий модулей и онтологию задач.

Супервизор выполняет обработку полученных заданий, подготовку входных данных для решателей, сбор и отправку в ЦХД СОМТИ результатов вычислений. В связи с этим он состоит из следующих модулей: обработчика задач, планировщика, интерпретатора конфигураций, менеджера локальной памяти (см. рис. 1).

Основной цикл работы СППР СОМТИ состоит в последовательном выполнении заданий, поступающих от подсистемы управления СОМТИ.

Каждое задание содержит описание некоторой задачи, известной СППР. (Задача считается известной СППР, если ее описание представлено в онтологии задач.) Задание поступает на вход адаптера СППР, который проверяет описанную в нем задачу на соответствие онтологии задач, преобразует ее в формат, понятный супервизору, и передает ему на дальнейшую обработку.

Обработчик задач, являющийся частью супервизора, анализирует поступившее описание задачи, представляет его в формате, заданном онтологией задач, и передает планировщику.

Планировщик для каждой поступившей на его вход задачи порождает исполняемую конфигурацию реализующих ее модулей. При этом он обращается к онтологии задач, чтобы узнать имя реализующего обрабатываемую задачу модуля принятия решений (в общем случае - группы модулей). Затем планировщик извлекает из репозитория модулей описание этого модуля и помещает в конфигурацию модулей.

Работа интерпретатора конфигураций состоит в выборе из конфигурации модулей описания очередного модуля, загрузке необходимых для его работы данных из ЦХД (через адаптер СППР) в локальную память (ЛП), вызове соответствующего решателя с одновременной передачей ему данных из ЛП и выбранного модуля, выгрузке результатов работы модуля в локальную память и передаче их в ЦХД. При этом обмен данными решателей с ЛП осуществляется

через адаптеры (Semp-адаптер или GLPK-адаптер).

После отработки очередного модуля супервизор осуществляет мониторинг ЛП и при обнаружении в ней объектов класса *Задача* формирует задание из этих задач и вызывает планировщик. (Необходимо сказать, что любой модуль поддержки принятия решений может «породить» новую задачу, которая представляется экземпляром класса *Задача* онтологии задач.)

После окончания работы планировщика, который может дополнить конфигурацию новыми описаниями модулей, вызывается интерпретатор конфигураций, который продолжает работу уже над модифицированной конфигурацией модулей.

После того как все задачи, поступившие на вход супервизора, а также все задачи, порожденные первыми, решены, супервизор прекращает свою работу и переходит в состояние ожидания новых задач.

СППР осуществляет поддержку решения задач двух типов: оптимизационных и аналитических.

В рамках разрабатываемой СОМТИ решаются две оптимизационные задачи: построение оптимальных маршрутов движения автотранспорта, осуществляющего перевозку нефти от удаленных скважин к центральному пункту сбора, и оптимизация графика ремонтов оборудования НГДП. Поддержка решения этих задач осуществляется средствами решателя GLPK.

Наиболее широко в СОМТИ представлен класс аналитических задач. Перечислим наиболее важные из них:

- Общий мониторинг основных показателей работы НГДП.
- Мониторинг отдельного куста скважин.
- Диагностика различных типов оборудования.
- Принятие решений при обнаружении порывов трубопровода.
- Принятие решений при аварии или угрозе аварии на трансформаторной подстанции.
- Поиск причин и принятие решений при нарушении соотношения дебита куста и объема закачанной в пласт жидкости.
- Анализ устоявшегося либо нового режима и выработка рекомендаций по установлению нового (безопасного/оптимального) режима работы куста скважин.
- Принятие решений при обнаружении небаланса газожидкостной смеси или электроэнергии.

Практически, во всех аналитических задачах используется

понятие тренда. Под трендом понимается тенденция изменения некоторого параметра анализируемого объекта НГДП, представленного числовым показателем. В качестве такого параметра могут выступать, например, КПД насоса, расход электроэнергии на дожимной насосной станции, мощность трансформатора и т.п. Тренд параметра вычисляется по соответствующему ему временному ряду в виде одного из лингвистических значений: *резко падает, падает, слабо падает, стабильно, колеблется в пределах нормы, слабо растет, растет, резко растет*. Временные ряды параметров являются входными данными решаемой задачи. По временному ряду можно также определять наличие и момент всплесков и падений значений, выполнять экстраполяцию, получать прогноз о моменте выхода рассматриваемого параметра за некоторое пороговое значение.

Взаимные зависимости трендов показателей и состояний анализируемых объектов задаются с помощью продукционных правил, определяемых экспертами. Например, если для какого-либо насоса возрастает потребление электроэнергии при одновременном снижении КПД и подачи, и эти показатели, оставаясь в нормативных рамках, приближаются к их границам, то с определенной долей уверенности можно прогнозировать, что этот насос скоро выйдет из строя. При возникновении такой ситуации СППР выдаст соответствующее сообщение ЛПП и запустит задачу детальной диагностики данного насоса.

На основе анализа трендов может быть принято решение о необходимости запуска (пересчета) оптимизационных задач. Так, если выяснится, что дебит одной из добывающих скважин, забор нефти от которой осуществляется автотранспортом, упал более чем на 20%, может быть принято решение о пересчете задачи оптимизации маршрутов движения автотранспорта.

Для решения аналитических задач используются модули поддержки принятия решений, реализованные в парадигме продукционной модели с использованием онтологии предметной области. При этом онтология ПО, продукционные правила, библиотека функций для работы с временными рядами задаются средствами языка системы Semp-ТАО. Для исполнения модулей используется интерпретатор типа Semp-ТАО [6].

В данной статье предложены принципы построения и функционирования системы, обеспечивающей поддержку принятия

решений с целью снижения энергозатрат на нефтегазодобывающем предприятии и повышения эффективности и экологической безопасности процесса добычи углеводородов. Ввиду того, что технологическая инфраструктура предприятия может быть подвержена как структурным, так и качественным изменениям, поддерживается настройка системы на предметную область и типы решаемых задач. Для этого в состав СППР в явном виде включена модель предметной и проблемной области, представленная онтологией, а ее архитектура допускает подключение дополнительных модулей, обеспечивающих поддержку принятия решений при решении новых задач.

Библиографический список

1. Байков И.Р., Самородов Е.А., Ахмадуллин К.Р. Методы анализа надежности и эффективности систем добычи и транспорта углеводородного сырья. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003.
2. Загорулько Ю.А., Попов И.Г. Применение объектно-ориентированного подхода для интеграции средств представления знаний // 5-я национальная с международным участием конференция по искусственному интеллекту: Сборник научных трудов. – Казань. - 1996. - Т.2.
3. Загорулько Ю.А., Попов И.Г. Представление знаний в интегрированной технологической среде Semp-ТАО // Проблемы представления и обработки не полностью определенных знаний / под ред. И.Е. Швецова. - М.-Новосибирск. - 1996.
4. GLPK (GNU Linear Programming Kit). - <http://www.gnu.org/software/glpk/glpk.html>
5. Guarino N. Formal Ontology in Information Systems // Proc. of FOIS'98, Trento, Italy, 6-8 June 1998. - Amsterdam: IOS Press. - 1998.
6. Нариньяни А.С., Семенов А.Л., Телерман В.В., Швецов И.Е., Яхно Т.М. Неопределенные модели и их приложения // Системная информатика. Вып. 5: Архитектурные, формальные и программные модели / под ред. И.В. Поттосина. - Новосибирск: Наука. - 1996.

Сведения об авторах

Ермилов Николай Владимирович, магистрант 2 года обучения СФ БашГУ. Email: mr.nikolai.ermilov@ya.ru.

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

УДК 536.424.1

Ефремов В.П., Закаилова Е.И.

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНО И МИКРОАЛМАЗОВ**

В данной работе исследовалась тепловая устойчивость детонационных нано и микроалмазов. Установлено, что тепловая устойчивость микроалмазов превышает 1500°C. Детонационные наноалмазы устойчивы к нагреву вплоть до 600°C, некоторая часть устойчива до 1500°C. Обнаружено, что твердотельный фазовый переход наноалмаза лежит в широком диапазоне температур от 600 до 1500°C. Выявлено влияние скорости нагрева на размерные параметры частиц порошков микро и наноалмаза.

Ключевые слова: детонационные нано и микроалмазы, термический анализ, графитизация, фазовый переход.

Efremov V.P., Zakatilova E.I.

**INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF
DETONATION NANO AND MICRODIAMONDS**

In this work thermal stability of detonation nano and microdiamonds is investigated. It is established that the thermal stability of microdiamond is more than 1500°C. Detonation nanodiamonds are stable to heating up to 600°C. Some part of nanodiamond is stable up to 1500°C. It was found that solid-state phase transition of nanodiamond lies in a wide temperature range from 600 to 1500°C. It was defined influence of the heating rate on the size parameters of nano and microdiamond powders.

Keywords: detonation nano and microdiamonds, thermal analysis, graphitization, phase transition.

Промышленные технологии позволяют получать синтетические алмазы при утилизации взрывчатых веществ (ВВ). Процесс получения детонационных алмазов достаточно трудоемкий. При подрыве ВВ образуется шихта, в которой и были найдены наноалмазные. Однако их процентное массовое содержание невелико около 10%. Для получения наноалмазного порошка, алмазную шихту (АШ) подвергают различным методам очистки. Так для удаления из продуктов детонации металлических примесей АШ обрабатывают кислотами. Для удаления графитоподобной фазы из шихты продукт

подвергается тепловому окислению при температуре 350°С в течение 4 часов. Другой способ очистки шихты является химическая очистка, которая осуществляется баротермическим способом в реакторе с азотной кислотой при температуре 240°С и давлении несколько десятков атмосфер [1].

В результате такого сложного процесса образуется порошок, состоящий из алмазных наночастиц, размер которых до 10 нм. Однако строение таких частиц неоднородно. Они состоят из алмазного ядра и примесной углеродной неалмазной оболочки, которая оказывает непосредственное влияние на свойства всего порошка и самих алмазных частиц.

Свойства частиц в наноразмерном состоянии отличаются от свойств крупнокристаллического вещества. Большинство характеристик нанопорошков определяется свойствами отдельных частиц ансамбля. В ультрадисперсных средах (УДС) проявляется влияние поверхности, т.к. доля поверхностных атомов велика. Атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме. И все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распространении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний по сравнению с их значениями в макрокристаллах [2]. Таким образом, возрастает влияние поверхностной энергии на структуру решетки, изменяя спектры различных элементарных возбуждений и свойства вещества нанометрового размера. В частности плотность нанометрового алмаза составляет 3,15 г/см³, в то время как плотность крупнокристаллического алмаза 3,51 г/см³.

На рисунке 1 представлена диаграмма фазовой стабильности углерода для крупнокристаллического (линия 4) и наноразмерного (линии 1 – 3) углерода. Можно заметить, что все линии фазового равновесия для наночастиц сдвинуты относительно линий крупнокристаллического углерода как по температуре, так и по давлению. В данной работе нас будет интересовать линия фазового перехода sp^3 в sp^2 , которая соответствует процессу графитизации алмаза. С уменьшением размера частиц происходит сдвиг линии фазового равновесия алмаз-графит в область более низких температур. Т.е. чем меньше частица, тем температура начала фазового перехода будет ниже. Таким образом, возникает проблема с пределами применимости порошка детонационного наноалмаза при тепловых нагрузках. Фазовая диаграмма отражает лишь общее

направление применимости наноалмаза. Поэтому необходимо изучение его кинетических свойств.

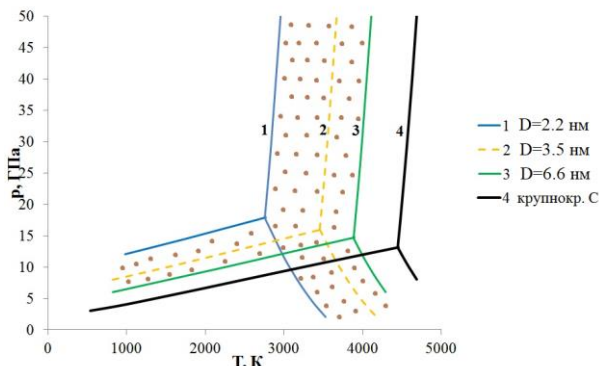


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода в зависимости от размера

Для этого порошки детонационного нано и микроалмаза были подвергнуты тепловому воздействию с помощью метода синхронного термического анализа. Нагрев осуществлялся в температурном диапазоне от 30 до 1500 °С с постоянными скоростями нагрева 2 и 10 °С/мин. Порошки детонационного нано [1] и микроалмаза [2] были получены из смеси тротил/гексоген (50/50) в инертной и водной среде соответственно. Чистота углеродной фазы в порошках детонационного наноалмаза (ДНА) и детонационного микроалмаза (ДМА) превышает 98,9%. Элементный состав порошков детонационных нано и микроалмазах описан в ранних работах [4, 5].

Порошки ДНА и ДМА до и после тепловой обработки исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующего электронного микроскопа.

На рисунке 2 представлены термограммы нагрева порошков ДНА и ДМА до температуры 1500 °С с постоянной скоростью нагрева 10 °С/мин. Кривые ТГ наглядно показывают, что скорость потери массы образцов нано и микроалмазов различна.

На кривой ТГ образца наноалмаза можно выделить четыре области, в которых скорость убыли массы различна. Первая область падения кривой связана с удалением адсорбированной воды с поверхности частиц ДНА (до 100 °С). Во второй области (от 150 °С до

500°С) скорость убыли массы незначительна. Начиная с температуры 600°С, происходит значительное увеличение скорости убыли массы образца (от 600 до 750°С). В литературных данных в этом интервале температур происходит удаление примесной оболочки с поверхности частиц.

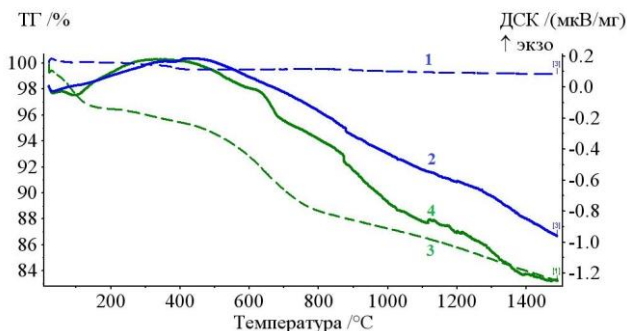


Рис. 2. Термограммы нагрева порошков ДМА (1 и 2) и ДНА (3 и 4): 1 и 3 – кривые изменения массы (ТГ), 2 и 4 – кривые изменения энерговыделения (ДСК)

Причем на кривой ДСК (линия 4) наблюдается экзотермический пик, связанный с удалением лактонных групп, которые в этом диапазоне температур претерпевают разложение с образованием CO_2 и выделением тепла [6]. Начиная с 750°С, скорость потери массы опять изменяется. Убыль массы становится менее интенсивной. В результате нагрева образца ДНА масса уменьшилась на 16%. Причем масса образца микроалмаза практически не меняется (потеря массы около 2%). На кривой ДСК микроалмаза (линия 2) никаких особенностей не наблюдается.

Как известно, в углероде гибрид sp^2 (графитоподобный) имеет более низкую энергетическую конфигурацию, чем sp^3 (алмазоподобный), а графит является более стабильным. Поэтому переход из одной углеродной фазы в другую сопровождается выделением тепла. Однако из-за маленькой разницы между энергиями фаз (160 Дж/г [7]) при подобной термической обработке не наблюдается характерного экзотермического пика на кривой ДСК. При отжиге порошка ДНА конкурируют три процесса: разложение поверхностных групп, который может происходить как с поглощением, так и с выделением тепла; графитизации

наноалмазного ядра, происходящая с выделением тепла, и процесс спекания частиц порошка, происходящий с поглощением энергии.

По литературным данным значение температуры фазового перехода неоднозначно и лежит в широком диапазоне от 670 до 980°C [8-10, 6]. Однако не только температура начала фазового перехода стоит под вопросом, но и сам процесс sp^3 - sp^2 преобразования неоднозначен. В некоторые источники говорят о том, что преобразование частицы наноалмаза начинается с ее поверхности и с увеличением температуры графитизация распространяется по всему объему частицы. В других источниках показано [11], что тепловая обработка наноалмаза приводит к потере частицы кристаллической структуры и переход ее в аморфную фазу. При достижении температуры 850°C, начинается процесс группировки в аморфной фазе. Атомы углерода образуют более устойчивую sp^2 конфигурацию. В конечном итоге наблюдается луковичная структура.

Наши исследования по структурному переходу представлены на дифрактограммах порошка ДНА до и после тепловой обработки (рис. 3).

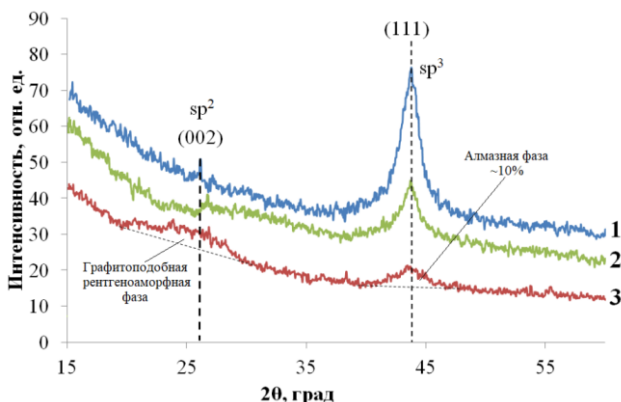


Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ образцов детонационного наноалмаза: 1 – исходный порошок, 2 – после обработки до 600°C со скоростью 10°C/мин, 3 – после обработки до 1500°C со скоростью 10°C/мин

Изменение интегральной интенсивности пика от базовой плоскости алмаза (111) при брэгговском угле $2\theta = 44^\circ$ позволяет следить за поведением алмазной фазы с увеличением температуры. Таким образом, из рисунка видно, что происходит уменьшение алмазной фазы в образце после нагрева, начиная с 600°C. Тем не

менее, при температуре 1500°C (рис. 3, линия 3) наблюдается присутствие алмазной фазы (около 8%). Это свидетельствует о высокой тепловой стабильности некоторой части nanoалмазной фазы.

Уменьшение алмаза начинается с 600°C, однако в области брэгговских углов $2\theta = 20\text{-}32^\circ$ графитовая фаза не появляется. Это может означать лишь то, что в алмазной частице происходит разрушение кристаллической решетки и переход ее в неупорядоченную аморфную структуру. Sp^2 упорядоченной структуры не наблюдается вплоть до температуры 1500°C. На рентгеновской линии образца, обработанного до 1500°C, наблюдается гало в области брэгговских углов $2\theta = 20 - 32^\circ$. Это гало соответствует рентгеноструктурной графитоподобной фазе. Фаза представляет собой упорядоченные графитовые плоскости, атомы в которых имеют sp^2 гибридизацию, однако межплоскостное расстояние больше, чем в графите. Эта структура устойчива к дальнейшему нагреву и не переходит в графит.

Исследование порошков ДНА до и после тепловой обработки с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света представлено на рис. 4.

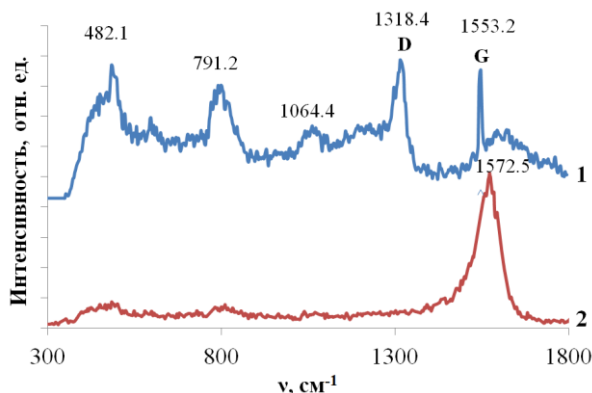


Рис. 4. Спектры КРС образцов ДНА до и после термической обработки: 1 – исходный порошок, 2 – 10 °С/мин до 1500°C

КРС спектр порошка детонационного nanoалмаза имеет несколько широких рамановских пиков на частотах 482,09 cm^{-1} , 791,2 cm^{-1} , 1064,4 cm^{-1} , 1318,4 cm^{-1} и 1553,2 cm^{-1} (рис. 4, линия 1).

Широкий пик около 500 см^{-1} указывает на присутствие аморфного углерода в образце, атомы которого находятся в sp^3 гибридном состоянии. Небольшой пик при $791,2\text{ см}^{-1}$ может быть связан с присутствием луковично-подобных углеродных структур как в [12]. Интенсивный пик при $1318,4\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие в исходном образце наноалмаза. В КРС спектре исходного образца присутствует также широкая полоса средней интенсивности с максимумом при 1600 см^{-1} (G-пик), отвечающая графитоподобному углероду. Как показано [13] для графеновых структур и углеродных нанотрубок положение G-пики смещено в область 1600 см^{-1} . После обработки до 1500°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ D-пики в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, характерного для исходного ДНА, в данном образце исчезает. Основной максимум проявлялся при 1572 см^{-1} , что говорит о преимущественном содержании графитоподобного sp^2 углерода. На КРС спектре (рис. 4, линия 2) в области 500 и 800 см^{-1} присутствуют пики, характерные аморфному углероду с sp^3 -гибридизацией (490 см^{-1}) и луковично-подобному углероду.

Тепловая обработка порошка ДНА с различными скоростями показывает, что скорость нагрева влияет на размерные параметры конгломератов частиц порошка. В исходном образце ДНА наблюдались частицы, размером меньше 10 нм . Нагрев порошка ДНА со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ приводил к увеличению размера конгломератов частиц порошка до $30\text{--}40\text{ нм}$. При обработке со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в порошке наблюдалось пластинчатое образование размером около 1 мкм и присутствуют сферические частицы около $4\text{--}5\text{ нм}$.

Обработка порошка микроалмаза с различными скоростями также показала влияние скорости нагрева на параметрические размеры порошка. Обработка со скоростью в $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ не изменяла характерных размеров порошка. Скорость нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ приводила к размельчению частиц. В порошке преобладают частицы более мелкой фракции.

Исследование порошков детонационного нано и микроалмаз показало высокую тепловую устойчивость. Детонационный микроалмаз устойчив к нагреву до 1500°C . Даже при этой температуре алмазная фаза в порошке микроалмаза не изменилась. В частности некоторая часть наноалмаза по устойчивости близка к устойчивости микроалмаза. Следует отметить, что некоторая часть наноалмаза устойчива к нагреву даже при 1500°C . Фазовое

преобразование алмазных частиц начинается с 600°C и вместо упорядоченной sp^3 конфигурации образуется разупорядоченная аморфная фаза. Только при 1500°C рентгеноаморфная графитоподобная структура. Обнаружено влияние скорости нагрева на размерные параметры частиц порошка ДМА и ДНА. При обработке со скоростью 10°C/мин происходило укрупнение частиц порошка до 30-40 нм. Обработка со скоростью 2°C/мин привела к образованию пластинчатых образований, размер которых около 1 мкм. Полученные данные по тепловой стабильности алмазов детонационного синтеза позволяют определить области их применимости. Для полной ясности поведения наноалмазов в различных средах при повышенных температурах проведены исследования в атмосфере воздуха.

Библиографический список

1. Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Даниленко В.В., Бланк В.Д., Голубев А.А., Дерibas А.А. Влияние детонационных алмазов на процессы горения энергоемких составов ракетных топлив // Конструкции из композиционных материалов. - 2014. - № 3. - С. 33 – 39.
2. Петрунин В.Ф. Особенности атомной структуры ультрадисперсных порошков и материалов // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. - 1991. - Т. 36. - № 2. - С. 146 – 150.
3. Бланк В.Д., Голубев А.А., Горбачев В.А., Дерibas А.А., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Шевченко Н.В. Микроалмазы детонационного синтеза // Химия и химическая технология. - 2012. - Т. 55. - В. 6. - С. 37 – 41.
4. Efremov V.P., Zakatilova E.I. The analysis of thermal stability of detonation nanodiamond // Journal of Physics: Conference Series. - 2016. - № 774. - P. 012014.
5. Efremov V.P., Zakatilova E.I., Maklashova I.V. and Shevchenko N.V. Thermal stability of detonation-produced micro and nanodiamonds // Journal of Physics: Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. - 2018. - № 946. - P. 012107.
6. Popov V.A., Egorov A.V., Savilov S.V., Lunin V.V., Kirichenko A.N., Denisov V.N., Blank V.D., Vyaselev O.M., and Sagalova T.B. Features of the Transformation of Detonation Nanodiamonds into Onion-Like Carbon Nanoparticles // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2013. - V. 7. - № 6. - Pp. 1034 – 1043.
7. Shenderova, O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon Nanostructures // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. - 2002. - V. 27. - № 3&4. - Pp. 227 – 356.
8. Xu N.S., Chen J., Deng S.Z. Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient // Diamond and Related Materials. - 2002. - № 11. - Pp. 249 – 256.

9. Chen Jian, Deng Jun, Den S.Z., and Xu N. S. Graphitization of nanodiamond powder annealed in argon ambient // Applied Physics Letters. - 1999. – V. 74. – № 24. – Pp. 3651 - 3653.

10. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.А., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А. Фазовый переход алмаз – графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // Физика твердого тела. - 1997. – Т. 39. – № 6. – С. 1135.

11. Zou Q., Wang M.Z., Li Y.G., Lv B. and Zhao Y.C. HRTEM and Raman characterisation of the onion-like carbon synthesized by annealing detonation nanodiamond at lower temperature and vacuum // Journal of Experimental Nanoscience. - 2010. – V. 5. – № 6. – Pp. 473 – 487.

12. Roy D., Chhowalla Manish, Wang H., Sano N., Alexandrou I., Clyne T.W., Amaratunga G.A.J. Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy // Chemical Physics Letters. - 2003. – № 373. – Pp. 52 – 56.

13. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Rev. Bю - 2000. – V. 61. – № 20. – P. 14095–14107.

Сведения об авторах

Ефремов Владимир Петрович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ОИВТ РАН. E-mail: dr.efremov@gmail.ru.

Закатилова Екатерина Игоревна, младший научный сотрудник ОИВТ РАН. Email: ei.zakatilova@mail.ru.

УДК 669.046: 544.623

Иванов А.В., Рябов В.В., Корчемкина Н.В., Пайвин А.С. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ SM, EU И ER, TM

Электропроводность (α) натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов (Sm, Eu, Er, Tm), исследована в интервале 950–1650 К методом моста переменного тока. Установлены температурные и концентрационные закономерности изменения величин электропроводности. Логарифмические зависимости электропроводности от обратной температуры имеют высоко- и низкотемпературные участки с различными энергиями активации.

Ключевые слова: электропроводность, расплав, оксид бора, оксиды редкоземельных элементов, оксид натрия, механоактивация, структура расплава.

**Ivanov A. V., Ryabov V. V., Korchemkina N. V., Paivin A. S.,
Khokhryakov A. A.**
**ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SODIUM BORATE MELTS
CONTAINING MECHANICALLY ACTIVATED OXIDES SM, EU
AND ER, TM**

The electrical conductivity (α) of sodium borate melts, containing 1 wt. % of mechanically activated oxides of lanthanides (Sm, Eu, Er, Tm), was measured in the range of 950–1650 K by AC bridge method. The temperature and concentration dependences of the electrical conductivity values were defined. Logarithm α dependences on inverse temperature revealed high and low temperature regions with different activation energies.

Keywords: electrical conductivity, melt, oxide of boron, oxide of sodium, oxides of rare-earth elements, mechanical activation, structure of melt.

Известно, что в боратных расплавах носителями тока являются катионы: ионы щелочных и редкоземельных элементов (РЗЭ) и примесные гидроксидные ионы [1-3]. Изменения в борокислородной сетке расплава от состава и температуры отражаются на величинах электропроводности. Методика измерения электропроводности подробно изложена в работе [4]. Экспериментальные данные по электропроводности изученных систем представлены в таблице 1 и на рис. 1 – 4.

Добавки оксида натрия в расплавы $B_2O_3 - 1\text{мас.}\%$ оксидов РЗЭ (Sm, Eu, Er, Tm) значительно увеличивает электропроводность. На рис. 1 в качестве примера представлены температурные зависимости α для системы $B_2O_3-Na_2O-Sm_2O_3$, демонстрирующие повышение электропроводности как с ростом температуры, так и с увеличением концентрации Na_2O в расплаве. Как видно из рисунков 1-4 и таблицы 1 изменение α с составом и температурой не является линейным во всем температурном интервале измерений.

Разница электропроводности системы Sm(III) по сравнению с системой Eu(III) вызвана увеличением концентрации Eu(II) из-за частичных восстановительных свойств атмосферы во время эксперимента.

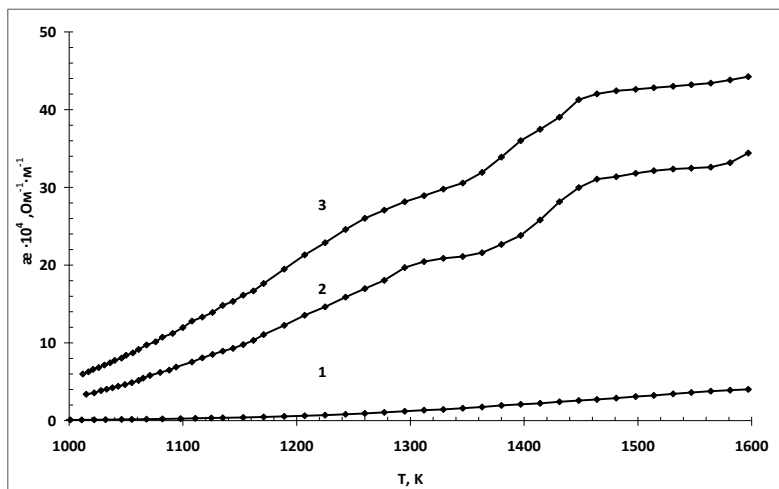


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры расплавленных смесей $X\%Na_2O-B_2O_3-Sm_2O_3$, 1) $X=8.7$ 2) $X=22.07$, 3) $X=30.3$

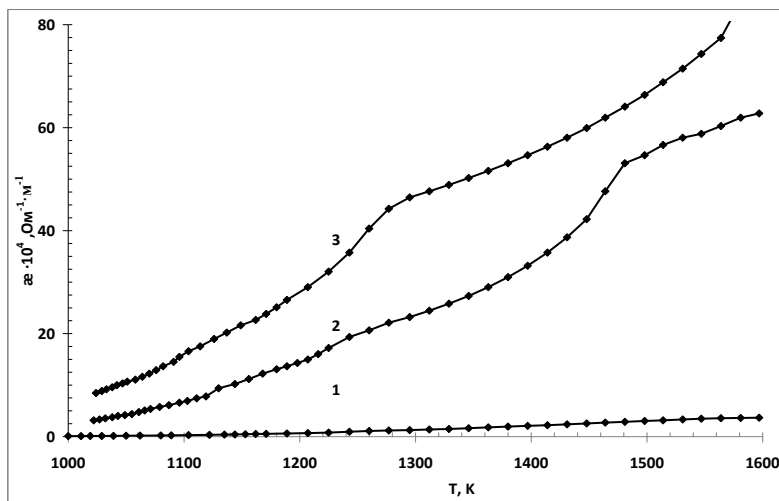


Рис. 2. Зависимость электропроводности натриевообратных расплавов $B_2O_3 X\%Na_2O-B_2O_3-Eu_2O_3$, 1) $X=8.7$ 2) $X=22.07$, 3) $X=30.3$

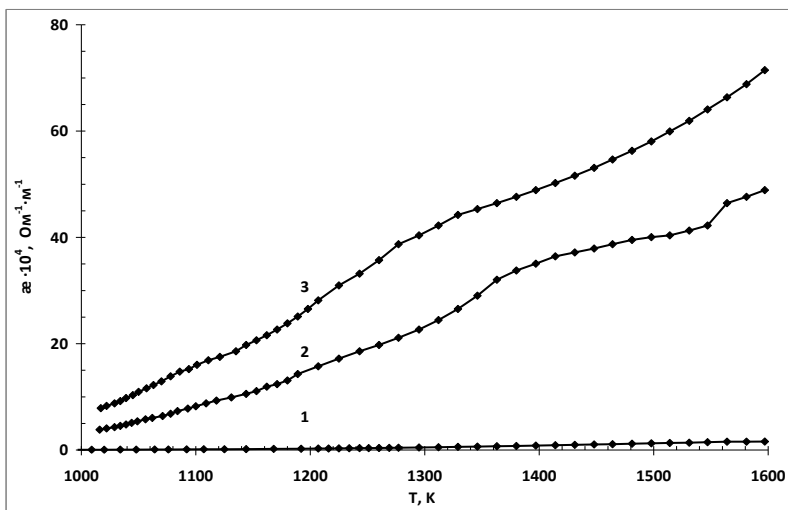


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры расплавленных смесей $X\%Na_2O-B_2O_3-Er_2O_3$, 1) $X=8.7$, 2) $X=22.07$, 3) $X=30.3$

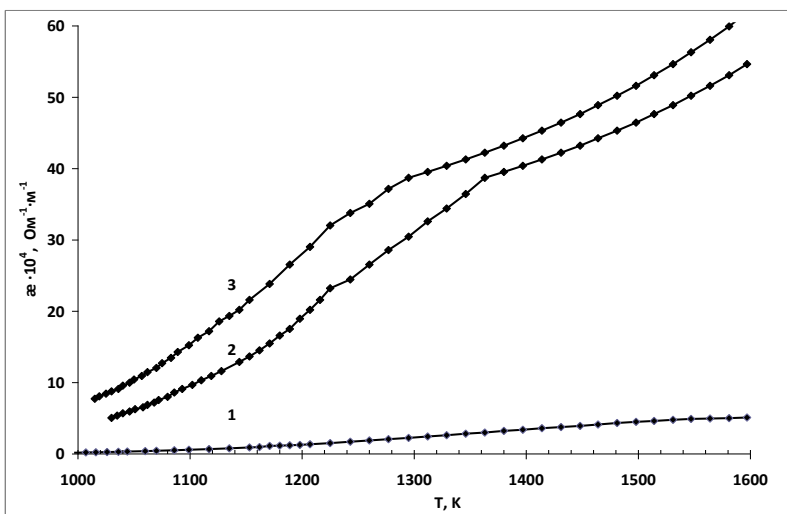
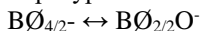


Рис.4. Зависимость электропроводности натриевоборатных расплавов B_2O_3 $X\%Na_2O-B_2O_3-Tm_2O_3$, 1) $X=8.7$ 2) $X=22.07$, 3) $X=30.3$

Электропроводность расплава зависит от концентрации метабортных групп BO_2O^- , которые образуются в расплавах в результате повышения температуры свыше 1240 К по реакции:



Второй максимум при 1400 К на электропроводности связан с образованием дополнительных катионных вакансий, а увеличение энергии активации обусловлено образованием дибортных групп.

Таблица 1. Электропроводность натриевообортных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидов

Система	Na ₂ O, мас. %	$\sigma \cdot 10^4, (\text{OM}^{-1} \cdot \text{M}^{-1})$ при $T(\text{K})$					
		1050	1150	1250	1350	1450	1550
B ₂ O ₃ – Sm ₂ O ₃	0	-	-	-	-	0.93	1.32
	8.7	0.15	0.40	0.86	1.65	2.61	3.63
	22.07	4.65	9.65	15.31	21.22	29.99	32.51
	30.3	8.42	15.96	25.07	30.74	41.36	43.25
B ₂ O ₃ – Eu ₂ O ₃	0	-	-	-	-	-	0.56
	8.7	0.16	0.44	1.00	1.67	2.60	3.50
	22.07	4.22	10.84	19.78	27.72	43.53	59.10
	30.3	10.69	21.67	37.96	50.65	60.24	75.02
B ₂ O ₃ – Er ₂ O ₃	0	-	-	-	-	-	0.84
	8.7	0.07	0.18	0.37	0.65	1.04	1.47
	22.07	5.40	11.04	18.98	29.76	38.02	43.22
	30.3	10.93	20.44	34.15	45.53	53.29	64.46
B ₂ O ₃ – Tm ₂ O ₃	0	-	-	-	-	0.97	1.56
	8.7	0.37	0.90	1.78	2.85	3.95	4.93
	22.07	6.28	13.11	25.21	36.64	43.21	50.48
	30.3	10.43	21.26	34.20	41.48	47.85	56.51

Основная доля ионной проводимости осуществляется ионами натрия, концентрация которых в расплавах составляет 8.7, 22.07 и 30.3 мас.%. Для всех изученных расплавов наблюдаются низко- и высокотемпературные участки с различной энергией активации электропроводности (рис. 5, таблица 2). С ростом содержания Na₂O энергии активации электропроводности на высокотемпературных и низкотемпературных участках боратных расплавов немного снижаются.

Установлено, что основной вклад в электропроводность натриевообортных расплавов, содержащих 1 мас. % оксидов Sm, Eu и Er, Tm вносят ионы щелочных металлов, причем повышение

концентрации Na_2O значительно увеличивает электропроводность расплавов.

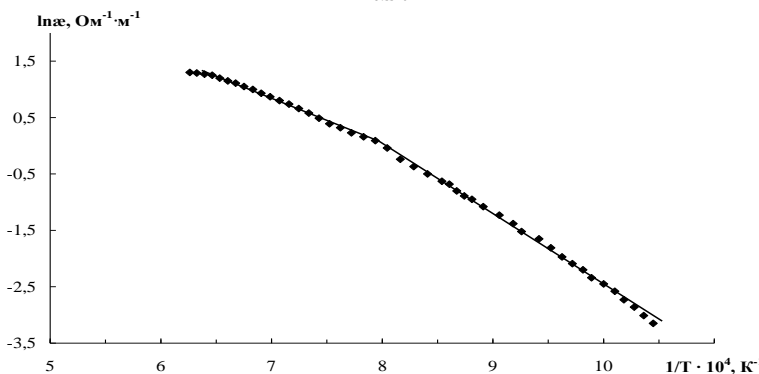


Рис. 5. Зависимости логарифма электропроводности натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % Sm_2O_3 , от обратной температуры при содержании оксида натрия 8.7мас.%

Таблица 2. Энергии активации электропроводности натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас.% механоактивированных оксидов РЗЭ

Состав	Энергии активации, кДж/моль		
	8,7мас.% Na_2O	22,07мас.% Na_2O	30,3мас.% Na_2O
$\text{V}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$	86,0 ^x ; 102,1 ^{xx}	35,7; 72,8	45,8; 74,0
$\text{V}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$	65,4; 108,6	50,1; 88,2	28,4; 70,7
$\text{V}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$	76,2; 86,9	23,3; 70,7	31,5; 62,0
$\text{V}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$	63,7; 103,3	26,9; 79,4	24,4; 69,8

^x E_{H} –в высокотемпературной области, ^{xx} E_{H} –в низкотемпературной

Работа выполнена в ИМЕТ УрО РАН по госбюджетной тематике № 0396-2015-0077.

Библиографический список

1. Пастухов Е.А., Денисов В.М., Бахвалов С.Г, Истомина С.А., Хохлаков А.А., Кулинов К.Г. и др. Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург: УрО РАН. - 1996. - С. 176 – 183.

2. Пастухов Э.А., Истомин С.А., Хохлаков А.А., Кудинов К.Г., Бахвалов С.Г., Денисов В.М. Влияние оксидов самария, тербия и диспрозия на физико-химические свойства оксида бора // Расплавы. - 1996. - № 3. - С. 52 – 57.

3. Истомин С.А., Рябов В.В., Иванов А.В., Хохлаков А.А. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ на удельную электропроводность боратных расплавов // Известия Вузов. Цветная металлургия. - 2013. - № 5. - С. 35 – 41.

4. Истомин С.А., Хохлаков А.А., Рябов В.В., Иванов А.В., Пайвин А.С. Электропроводность натриевооборотных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ // Расплавы. - 2015. - № 2. - С. 30 - 34.

Сведения об авторах

Иванов Андрей Валерьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: fair_spirit@list.ru.

Рябов Валерий Васильевич, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: rjabov_46@mail.ru.

Корчемкина Надежда Васильевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: n_kor@bk.ru.

Пайвин Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. Email: 9221717036@mail.ru.

Хохлаков Александр Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН.

УДК 669.046:539.551

**Иванов А.В., Рябов В.В., Корчемкина Н.В, Пайвин А.С.,
Хохлаков А.А.**

ВЯЗКОСТЬ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ SM, EU И ER, TM

Вибрационным вискозиметром определены величины вязкости (η) натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов (Sm, Eu, Er, Tm) в температурном диапазоне 950–1650 К. Установлены закономерности изменения величин вязкости от температуры и состава, определены температуры начала затвердевания изученных расплавов. На зависимостях логарифма вязкости от обратной температуры выявлены высоко- и низкотемпературные участки с различной энергией активации вязкого течения.

Ключевые слова: вязкость, расплав, оксид бора, оксиды редкоземельных элементов, оксид натрия, механоактивация, структура расплава.

**Ivanov A. V., Ryabov V. V., Korchemkina N. V., Paivin A. S.,
Khokhryakov A. A.**

**VISCOSITY OF SODIUMBORATE MELTS CONTAINING
MECHANICALLY ACTIVATED OXIDES SM, EU AND ER, TM**

Viscosity (η) of sodium borate melts, containing 1 wt % of mechanically activated oxides of lanthanides (Sm, Eu, Er, Tm) were measured by vibrating viscometer ($T=950-1650K$). The temperature and concentration dependences of the viscosity values and starting temperature of solidification of melts were defined. High and low temperature regions with different activation energy of viscous flow revealed on the dependences of the viscosity's logarithm from inverse temperature.

Keywords: viscosity, melt, oxide of boron, oxides of rare earth elements, oxide of sodium, mechanical activation, structure of melt.

Известно, что вязкость расплавленного оксида бора при температуре 1550 К составляет 1.6 Па·с, а энергия активации вязкого течения (E_{η}) по экспериментальным данным - 62 кДж/моль [1]. Цель работы заключалась в изучении поведения вязкости натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды Sm, Eu и Er, Tm. Измерения проводились аналогично работе [2]. Введение 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ в B_2O_3 и увеличение температуры незначительно изменяет η и энергию активации вязкого течения. Вязкость боратных расплавов при температуре 1550 К составляет 1.389-2.374 Па·с (таблица 1). С ростом содержания Na_2O до 8.7 мас. % значения η снижаются до 0.317-0.586 Па·с. С увеличением содержания Na_2O до 22.07 мас. % вязкость принимает значения 0.067-0.093 Па·с. Добавки до 30.3 мас. % изменяют η , которая составляет 0.063-0.101. Па·с (рис. 1).

Введение в расплавы оксида натрия вызывает определенное изменение температуры начала затвердевания (табл. 2). По сравнению с расплавами B_2O_3 наблюдается снижение температуры затвердевания натриевоборатных систем примерно на 120 –150 К.

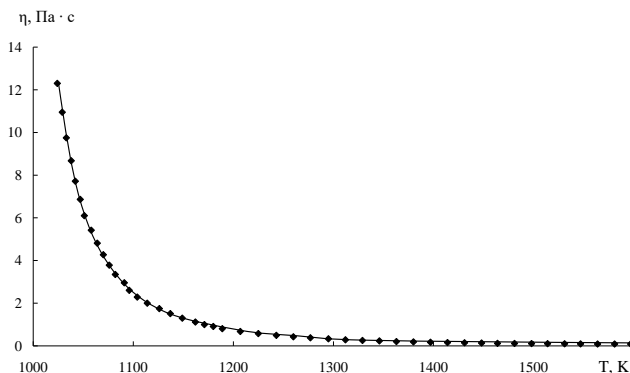


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % Eu_2O_3 , при содержании оксида натрия 30,3 мас. %

Таблица 1. Температурная зависимость вязкости натриевоборатных расплавов содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ

Система	Na_2O , мас. %	Вязкость, Па·с при T, K					
		1050	1150	1250	1350	1450	1550
B_2O_3 - Sm_2O_3	0	—	10.347	6.148	3.905	2.785	2.033
	8.7	5.118	2.137	1.333	0.821	0.563	0.403
	22.07	6.102	1.345	0.548	0.217	0.112	0.068
	30.3	4.814	1.080	0.376	0.170	0.098	0.063
B_2O_3 - Eu_2O_3	0	—	12.068	7.149	4.662	3.237	2.281
	8.7	3.784	1.683	0.952	0.576	0.382	0.317
	22.07	6.864	1.425	0.434	0.180	0.111	0.067
	30.3	6.102	1.301	0.468	0.228	0.133	0.094
B_2O_3 - Er_2O_3	0	—	12.455	7.124	4.568	3.225	2.374
	8.7	6.863	3.252	1.891	1.205	0.797	0.586
	22.07	6.105	1.436	0.554	0.247	0.144	0.093
	30.3	6.108	1.489	0.547	0.252	0.148	0.101
B_2O_3 - Tm_2O_3	0	—	6.858	4.137	2.673	1.836	1.389
	8.7	4.682	2.003	1.201	0.743	0.487	0.328
	22.07	7.718	1.609	0.544	0.217	0.124	0.089
	30.3	5.425	1.134	0.488	0.239	0.152	0.101

На логарифмических зависимостях вязкости от обратной температуры для исследованных расплавов установлены высоко- и низкотемпературные участки с различной энергией активации вязкого течения (E_η) (рис. 2). При 8.7 мас. % Na_2O в данных расплавах

присутствуют только мостиковые связи $V^{III}-O-V^{IV}$ и $V^{IV}-O-V^{IV}$. При $T > 1240$ К происходит распад тетраборатных группировок с образованием метаборатных единиц VO_2O .

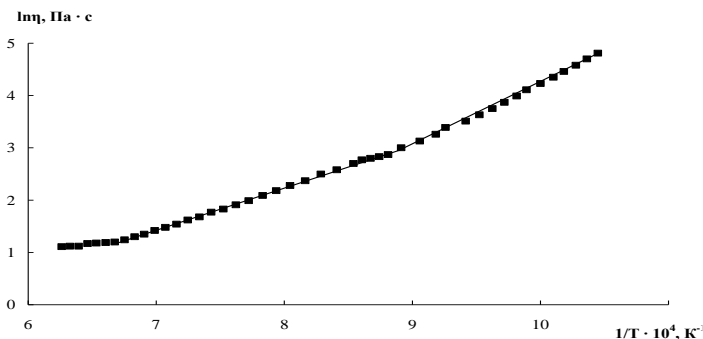


Рис. 2. Зависимости логарифма вязкости натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % Eu_2O_3 , при содержании оксида натрия 8,7 мас. %

Таблица 2. Температуры начала затвердевания натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % оксидов РЗЭ

Система	T начала затвердевания (К) при содержании Na_2O мас. %			
	-	8.7	22.07	30.3
$V_2O_3-Sm_2O_3$	1134	971	1015	1012
$V_2O_3-Eu_2O_3$	1145	957	1022	1024
$V_2O_3-Er_2O_3$	1151	984	1016	1017
$V_2O_3-Tm_2O_3$	1050	972	1030	1015

При составе 22 - 30 мас. % в расплаве образуются диборатные группы, и растет число устойчивых мостиковых связей $V^{IV}-O-V^{III}$ и $V^{IV}-O-V^{IV}$. Это приводит к повышению энергии активации.

При 8.7 мас. % Na_2O E_{η} составляет 61 – 70 кДж/моль для высокотемпературных участков и 76 – 97 кДж/моль для низкотемпературных участков (таблица 3). Рост концентрации Na_2O до 22.07 – 30.3 мас. % повышает энергию активации вязкого течения почти в 2 раза: до 93 – 117 кДж/моль на высокотемпературном участке и до 140 – 180 кДж/моль на низкотемпературном. Установлено, что введение оксида натрия в боратные расплавы, содержащие 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов

значительно снижает вязкость расплавов и температуру начала затвердевания.

Таблица 3. Энергии активации вязкого течения натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас.% механоактивированных оксидов РЗЭ

Состав	Энергии активации, кДж/моль		
	8,7мас. %Na ₂ O	22,07мас. %Na ₂ O	30,3мас. %Na ₂ O
B ₂ O ₃ -Sm ₂ O ₃	61,6 ^x ; 93,1 ^{xx}	114,7; 181,1	99,7; 157,5
B ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃	67,6; 97,4	93,0; 139,8	102,5; 149,4
B ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃	63,8; 75,9	117,3; 169,0	129,7; 166,4
B ₂ O ₃ -Tm ₂ O ₃	70,6; 96,6	89,7; 151,5	72,0; 189,4

^xE_η–в высокотемпературной области, ^{xx}E_η–в низкотемпературной области.

Энергия активации вязкого течения зависит от концентрации мостиковых фрагментов B^{III}-O-B^{IV} и B^{IV}-O-B^{IV} кольцевых полиборатных групп, то есть от структуры среднего порядка.

Работа выполнена в ИМЕТ УрО РАН по госбюджетной тематике № 0396-2015-0077.

Библиографический список

1. Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В., Пастухов Э.А. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов // Расплавы. - 2011. - № 4. - С. 11 - 16.
2. Рябов В.В., Истомин С.А., Хохряков А.А., Иванов А.В., Пайвин А.С. Вязкость натриевооборотных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ // Расплавы. - 2015. - № 2. - С. 35 - 39.

Сведения об авторах

Иванов Андрей Валерьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: fair_spirit@list.ru.

Рябов Валерий Васильевич, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: rjabov_46@mail.ru.

Корчемкина Надежда Васильевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: n_kor@bk.ru.

Пайвин Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. Email: 9221717036@mail.ru.

Хохряков Александр Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН.

УДК 621.315.592.4+532.61

**Корчемкина Н.В., Ченцов В.П., Рябов В.В., Иванов А.В.
ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ОКСИДЫ Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)**

Представлены результаты определения плотности и поверхностного натяжения натриевоборатных расплавов, содержащих 8.7 мас.% Na_2O и 1 мас.% оксида Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), методом лежащей капли. Показано влияние оксида натрия на свойства и структуру исследованных оксидных расплавов.

Ключевые слова: плотность, поверхностное натяжение, расплав, оксид бора, оксиды редкоземельных элементов, оксид натрия.

**Korchemkina N. V., Chentsov V. P., Ryabov V. V., Ivanov A. V.
DENSITY AND SURFACE TENSION OF SODIUM-BORATE
MELTS CONTAINING Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)**

The results of sodium-borate melts containing 8.7 mass % Na_2O and 1 mass % Ln_2O_3 oxides ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) density and surface tension measuring by the sessile drop method are presented. The influence of sodium oxide on properties and structure of investigated oxide melts is shown.

Keywords: density, surface tension, melt, oxide of boron, oxides of rare earth elements, oxide of sodium.

Расплавы на основе оксида бора, содержащие редкоземельные элементы, применяются в качестве легирующих флюсов при выращивании полупроводниковых монокристаллов. Плотность (ρ) и поверхностное натяжение флюса (σ) являются структурно-чувствительными параметрами, влияющими на процессы, протекающие на границе расплава с кристаллом.

В настоящей работе представлены результаты определения плотности и поверхностного натяжения натриевоборатных расплавов, содержащих 8.7 мас.% Na_2O и 1 мас.% оксида Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Для получения образцов, однородных по составу и структуре, оксиды редкоземельных элементов предварительно подвергали механоактивации путем механического диспергирования в планетарной мельнице-активаторе, а затем перемешивали с оксидом

бора в центробежной мельнице «Fritsch» в течение 5 минут. Далее в смесь V_2O_3 с оксидом РЗЭ добавляли Na_2CO_3 в количестве, необходимом для получения концентрации 8,7 мас.% Na_2O в расплаве. Плавку проводили в платиновых тиглях в печи сопротивления при 1650К. Время высокотемпературной выдержки составляло 1 час. Эксперименты выполнены методом лежащей капли в атмосфере гелия высокой чистоты в интервале температур 1073-1473К. Результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Плотность при 1373 К и температурные коэффициенты плотности натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % оксидов РЗЭ

Состав расплава	Na_2O , мас. %	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$d\rho/dT$, кг/(м ³ ·К)
$V_2O_3-Na_2O-Er_2O_3$	0	1.35	-0.31
	8.7	1.38	-0.87
$V_2O_3-Na_2O-Tm_2O_3$	0	1.39	-0.35
	8.7	1.72	-0.44
$V_2O_3-Na_2O-Yb_2O_3$	0	1.37	-0.35
	8.7	1.67	-0.22
$V_2O_3-Na_2O-Lu_2O_3$	0	1.43	-0.19
	8.7	1.44	-0.74

Добавка 8.7 мас.% Na_2O повышает плотность и поверхностное натяжение расплавов $V_2O_3-Ln_2O_3$ ($Ln = Er, Tm, Yb, Lu$).

Таблица 2. Поверхностное натяжение при 1373 К и его температурные коэффициенты для натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % оксидов РЗЭ

Состав расплава	Na_2O , мас. %	σ , мДж/м ²	$d\sigma/dT$, мДж/(м ² ·К)
$V_2O_3-Na_2O-Er_2O_3$	0	95	0.036
	8.7	113	0.058
$V_2O_3-Na_2O-Tm_2O_3$	0	94	0.057
	8.7	121	0.031
$V_2O_3-Na_2O-Yb_2O_3$	0	94	0.026
	8.7	115	0.038
$V_2O_3-Na_2O-Lu_2O_3$	0	90	0.032
	8.7	114	0.044

Установлено, что для всех составов плотность линейно убывает, а поверхностное натяжение линейно увеличивается при повышении температуры. Аналогичные закономерности наблюдались и для

бинарных расплавов $B_2O_3-Ln_2O_3$ [1,4]. Известно, что для чистого жидкого оксида бора также определено положительное значение $d\sigma/dT$, что нехарактерно для большинства расплавленных оксидов и обусловлено особенностью полимерного строения расплавленного B_2O_3 .

Введение в бинарные расплавы $B_2O_3-Ln_2O_3$ оксида натрия меняет структуру ближнего и среднего порядка. Из электронных спектров боратных расплавов следует [2], что при концентрации $\sim 8,7$ мас. % Na_2O некольцевые группировки из сочлененных полиэдров BO_4^- трансформируются в метаборатные треугольники $B\text{O}_2O^-$. Освободившиеся оксидные ионы увеличивают координационное число ионов-модификаторов, которые занимают «позиции» катионных вакансий в наиболее неупорядоченной части сетки расплава. Это приводит к росту плотности расплавов. Усиление межчастичного взаимодействия в объеме расплава сказывается и на его поверхностных свойствах, что проявляется в увеличении поверхностного натяжения.

Для элементов лантанидного ряда характерна вторичная периодичность физико-химических свойств, которая получила название тетрад-эффекта [3]. Ранее нами было установлено, что изменение плотности и поверхностного натяжения в бинарных расплавах $B_2O_3-Ln_2O_3$ происходит по зигзагообразным кривым, характеризующимся экстремумами в пределах каждой тетрады лантаноидного ряда: La (III) – Nd (III), Pm (III) – Gd (III), Gd (III) – Ho (III) и Er (III) – Lu (III) [1,4].

В настоящей работе установлено, что в трехкомпонентных расплавах $B_2O_3-Na_2O-Ln_2O_3$ ($Ln = Er, Tm, Yb, Lu$) при концентрации 8.7 мас.% Na_2O сохраняется немонотонный характер изменения плотности и поверхностного натяжения внутри последней тетрады лантанидного ряда Er (III) – Lu (III), присущий бинарным расплавам $B_2O_3-Ln_2O_3$. На рис. 1 в качестве примера показаны зависимости величины σ исследованных расплавов от порядкового номера лантанида при трех температурах.

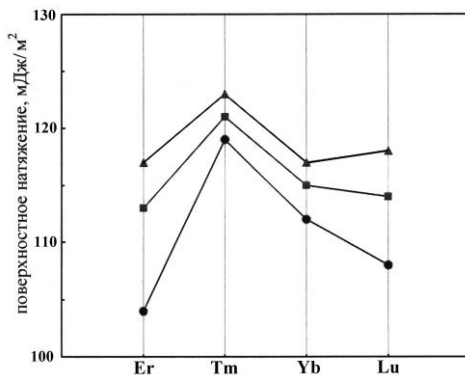


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения расплавов $B_2O_3-Na_2O-Ln_2O_3$ ($Ln = Er, Tm, Yb, Lu$) от порядкового номера лантанида при температуре ($^{\circ}C$): 1000 (●), 1100 (■) и 1175 (▲)

1. С повышением температуры от 1073 до 1473К плотность расплавов $B_2O_3-8.7 \text{ мас. \% } Na_2O-1.0 \text{ мас. \% } Ln_2O_3$ ($Ln = Er, Tm, Yb, Lu$) убывает, а их поверхностное натяжение увеличивается по линейному закону.

2. Зависимости плотности и поверхностного натяжения исследованных расплавов от атомного номера лантанида внутри последней тетрады (Er, Tm, Yb, Lu) лантанидного ряда являются немонотонными и подчиняются внутрирядной периодичности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме 0396-2015-0077.

Библиографический список

1. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ivanov A.V., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Effect of lanthanide group REM oxides activated mechanically on the surface tension of borate melts // Russian metallurgy (Metally). - 2015. – Vol.2015. – No2. – P.85 - 90.
2. Jain H., Downing H.L., Peterson N.L. The mixed alkali effect in lithium–sodium borate glasses // J. Non-Crystal. Solids. - 1984. – Vol. 64. – No3. – P. 335 - 349.
3. Ионова Р.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантаноидов и актиноидов. М.: Наука, 1990. - 239 с.
4. Ченцов В.П., Иванов А.В., Истомин С.А. и др. Влияние механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидной группы на плотность боратных расплавов // Расплавы. - 2015. – №3. – С. 13 - 18.

Сведения об авторах

Корчемкина Надежда Васильевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: n_kor@bk.ru.

Ченцов В.П., кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: cvp44@mail.ru.

Рябов Валерий Васильевич, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: rjabov_46@mail.ru.

Иванов Андрей Валерьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. E-mail: fair_spirit@list.ru.

УДК 54.03

**Максимова М.А., Канунникова О.М., Аксенова В.В., Суслов А.А.,
Печина Е.А., Ладьянов В.И.**

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Исследовано влияние гидростатического давления, интенсивной пластической деформации кручением и механоактивации в шаровой планетарной мельнице на состав, атомную и химическую структуру оротатов калия и магния, креатина, креатинина, соединений на основе бензотриазола, циклогексилamina и морфолина.

Ключевые слова: молекулярные кристаллы, азотсодержащие гетероциклические соединения, механоактивация интенсивная пластическая деформация кручением, гидростатическое давление, структура, химическое строение.

**Maximova M. A., Kanunnikova O. M., Aksenova V. V., Suslov A.
N., Pechina E.A., Ladyanov V.I.**

THE INFLUENCE OF DEFORMATION EFFECTS ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF NITROGEN- CONTAINING HETEROCYCLIC MOLECULAR CRYSTALS

The influence of hydrostatic pressure, intense plastic deformation by torsion and mechanical activation in planetary ball mill on the composition, atomic and chemical structure of orotate, potassium and magnesium, creatine, creatinine, compounds on the basis of benzotriazole, cyclohexylamine and morpholine.

Key words: molecular crystals, nitrogen-containing heterocyclic compounds, mechanoactivation, severe plastic deformation, hydrostatic pressure, structure, chemical structure.

Характерной особенностью молекулярных кристаллов являются слабые взаимодействия между молекулами, составляющими кристалл. Несмотря на то, что межмолекулярные взаимодействия относительно слабы по сравнению с ковалентными связями внутри молекул, именно они определяют структуру и физико-химические свойства молекулярных кристаллов. Высокие давления могут быть инструментом для исследования химических связей и межмолекулярных взаимодействий. От величины давления зависит, какие именно химические связи окажутся затронутыми. Так, при давлениях ниже 10 ГПа разрушаются водородные связи и ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия, а давление свыше 100 ГПа уже достаточно для того, чтобы разорвать ковалентную внутримолекулярную связь [1, 2].

В данной работе проведено исследование разных типов деформационных воздействий (гидростатическое давление, механоактивация (МА), интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК)) на гетероциклические азотсодержащих соединений разной структуры и химического состава для сравнительной оценки устойчивости межмолекулярных связей. Объектами исследования явились соли оротовой кислоты (калия и магния), креатин и креатинин, малеиновая и фумаровая кислоты, соединений на основе бензотриазола, циклогексиламина и морфолина.

На рис. 1 приведены структурные формулы соединений на основе бензотриазола и циклогексиламина (ингибиторы ВНХ-Л-111, ВНХ-Л-405, ВНХ-Л-407) и на основе бензотриазола и морфолина (ингибиторы ВНХ-Л-20, ВНХ-Л-406, ВНХ-Л-408), синтезированные в ООО «Нефтехим» (г. С-Петербург).

Все использованные деформационные воздействия сопровождаются нагревом. Нагрев всех исследованных образцов до температуры плавления не привел к их деструкции или образованию нового соединения.

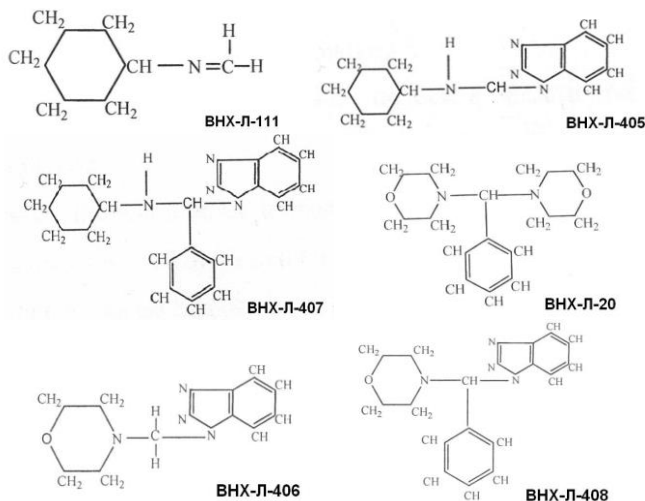


Рис. 1. Структурные формулы ингибиторов типа ВХ-Л

Гидростатическое давление (3.5 ГПа), механоактивация в шаровой планетарной мельнице и ИПДК не привели к изменению типа кристаллической структуры. Анализ дифрактограмм, полученных на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов (ОКР) и незначительном изменении параметров решетки. В качестве примера на рис. 2 приведены дифрактограммы ингибитора ВХ-Л-407.

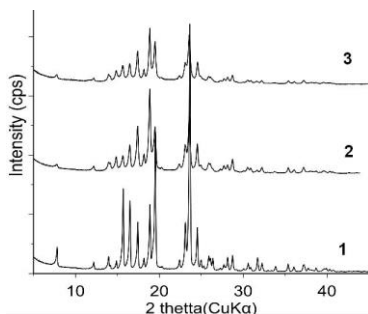


Рис. 2. Дифрактограммы ВХ-Л-407 после деформационных воздействий: исходный (1), после МА в течение 2ч (2), после ИПДК (3)

В процессе ИПДК непрерывно регистрировалась величина момента кручения по методике, предложенной в [4] (рис. 3).

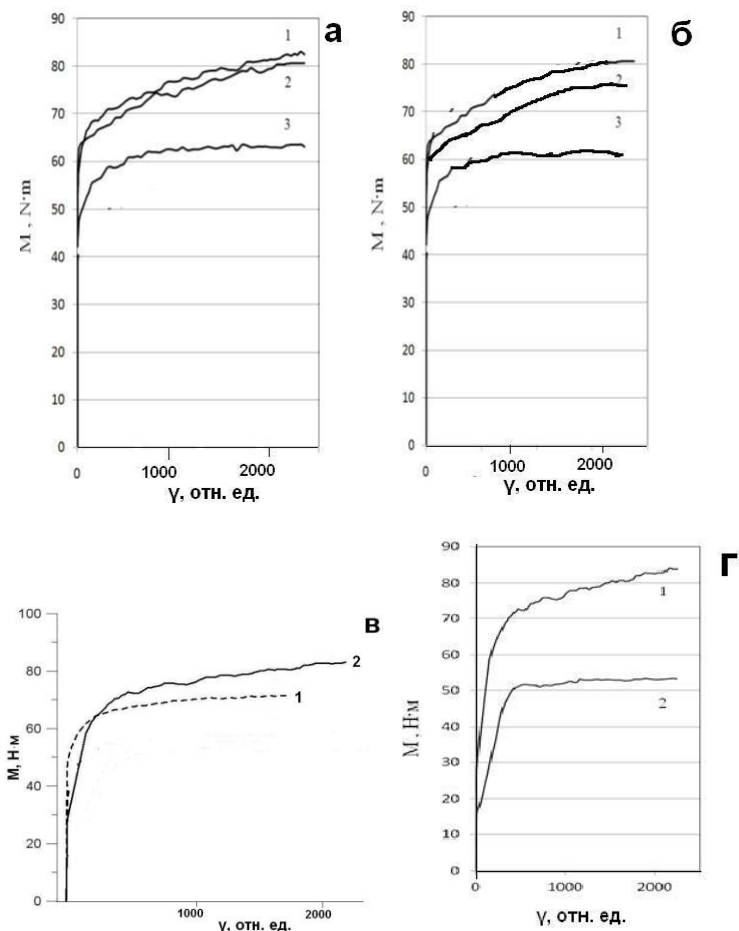


Рис. 3. Зависимость момента кручения от сдвиговой деформации ингибиторов ВХ-Л и оротатов калия и магния, полученные с давлением 3.5 ГПа: а – (1) ВХ-Л- 408, (2) ВХ-Л-406, (3) ВХ-Д-20; б – (1), ВХ-Л-407, (2) ВХ-Л-405, (3) ВХ-Л-111; в – ВХ-Л-407 до (1) и после механоактивации в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в течение 2ч (2); г – оротаты магния (1) и калия (2)

В табл. 1 приведены величины величин момента кручения для азотсодержащих соединений разных классов, но имеющих одинаковую, моноклинную, кристаллическую структуру. В таблицу включены также данные для малеиновой и фумаровой кислот. Малеиновая кислота является цис- изомером, а фумаровая – транс-изомером.

Табл.1. Корреляции между величиной момента кручения, молекулярной массой и отношением параметров решетки c/a для веществ с тетрагональной кристаллической решеткой

Образец	Молек. масса	Отношение параметров решетки c/a	Максимальная величина момента кручения, Н·м
Моногидрат креатина	149.14	0.975	~38
Креатинин	113.10	1.655	~45
Фумаровая кислота	116.07	0.869	взрывается при ИПДК
Малеиновая кислота	116.07	2.030	57.2

Тип кристаллической решетки этих соединений в результате механоактивации и ИПДК не изменился. При этом видно, что величина момента кручения не зависит от молекулярной массы, но зависит от соотношения параметров решетки c/a . С уменьшением c/a уменьшается момент кручения. Для фумаровой кислоты, имеющей наименьшее значение c/a , зависимость момента кручения от сдвиговой деформации снять не удалось, т.к. образцы взрывались на ранних стадиях кручения. Можно предположить, что межмолекулярные связи в молекулярных кристаллах с моноклинной решеткой коррелируют с соотношением параметров решетки c/a . Энергия межмолекулярных связей, по-видимому, также определяет изменение размеров кристаллитов после ИПДК. Так, размеры кристаллитов (ОКР) малеиновой кислоты с относительно слабыми межмолекулярными связями после 3 часов механоактивации по сравнению с исходным состоянием увеличиваются с 275 ± 11 нм до 360 ± 32 нм. В то время, как размеры кристаллитов креатина с большими межмолекулярными связями уменьшились в 4 раза с исходных 452 ± 50 нм до 107 ± 4 нм.

Кроме того, из рис. 2 можно также предположить, что величина

момента кручения зависит от порядка связи в молекулах деформируемых веществ: момент кручения веществ, в молекулах которых присутствуют связи 1,5 и 2 порядка выше, чем для веществ, имеющих близкую молекулярную массу, в молекулах которых атомы связаны одинарными связями.

Величина момента кручения уменьшается при уменьшении приложенного давления. При ИПДК пиретама с давлением 1.5 ГПа почти в 2 раза меньше, чем с давлением 3.0 ГПа: ~15 и 30, соответственно [4].

Химический состав исследованных веществ при действии гидростатического давления, ИПДК и МА не изменился. Однако в результате ИПДК и МА изменилась химическая структура молекул – перечисленные воздействия приводят к таутомерным превращениям, протонизации атома азота $-N=$ и образованию групп $-NH-$ в молекулах всех исследованных соединений.

На рис. 4 приведена последовательность таутомерных превращений оротат-аниона при механоактивации оротата магния. В исходном состоянии оротат-анион находится в устойчивой оксо-форме, после 1 ч МА формируется гидрокси-форма, а после 6 ч МА – дигидрокси-форма (рис. 4). Этот вывод сделан на основании анализа рентгеноэлектронных и NEXAFS C1s и N1s спектров возбужденных синхротронным излучением на синхротроне BESSY II) (Российско-германская лаборатория, Берлин) [5].

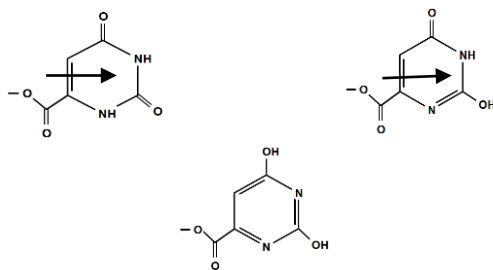


Рис. 4. Таутомерные превращения оротат –аниона при МА: а - оксо-форма; б - гидрокси-форма; в - дигидрокси-форма

Время жизни метастабильных таутомерных форм составляет 3-6 месяцев, в зависимости от природы соединений, подвергнутых МА.

ИПДК приводит к тем же таутомерным превращениям азотсодержащих гетероциклических и нециклических соединений.

Метастабильные таутомерные формы сохраняются в водных, водно-спиртовых растворах и в растворах гексана. Для исследований методом УФ-спектроскопии (двухлучевой спектрофотометр Lambda 650) были приготовлены растворы ВНХ-Л в гексане, т.к. в воде растворимость этих веществ крайне мала [7]. Анализ растворов ВНХ-Л в гексане показал, что в растворах механоактивированных веществ уменьшается концентрация азотсодержащих ароматических структур и структур с двойными связями.

Доля протонированной формы в растворах, W ($W = -\lg(P/NP)$), где P – протонированная, NP – непротонированная формы), рассчитывается с использованием величин pH . Расчеты показали, что в водном растворе МА 1 ч оротата магния доля протонированной формы увеличивается на 60%, а в водном растворе МА 6 ч оротата магния – на 90% по сравнению с водным раствором исходного оротата. Для оротата калия эти значения несколько меньше – 35% и 50%, соответственно.

Механоактивация креатинина повышает долю протонированной формы в водном растворе в 3 раза.

В водно-спиртовых растворах ВНХ-Л доля протонированной формы возрастает на 20 - 80% (в зависимости от состава ВНХ-Л) по сравнению с растворами исходных веществ.

Время жизни метастабильных таутомерных форм исследованных веществ составляет от нескольких часов до нескольких дней.

Авторы выражают благодарность С.М.Иванову за проведение экспериментов по интенсивной пластической деформации и гидростатическому давлению образцов.

Работа поддержана грантом РФФИ р_а №16-42-180814.

Библиографический список

1. Boldyreva E. V. High-pressure diffraction studies of molecular organic solids. A personal view //Acta Cryst. - 2008. –Т. А64. – С. 218 – 231.
2. Болдырева Е.В. Высокие давления и изучение супрамолекулярных систем. Лекция. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 2002. - № 9. - С. 1 - 16.
3. Иванов С.М., Печина Е.А., Ладьянов В.И., Дорофеев Г.А., Пилюгин В. П., Кузьминых Е.В. Измерение момента кручения в процессе интенсивной пластической деформации в наковальнях Бриджмена. //Зав. лаборатория. Диагностика материалов. - 2013. -Т. 79. - №7(1). - С. 49 - 51.

4. Канунникова О. М., Михайлова С. С., Карбань О. В., Мухгалин В. В., Аксенова В. В., Сеньковский Б. В., Печина Е. А., Ладьянов В. И. Влияние различных деформационных воздействий на структурное состояние пирacetama // Деформация и разрушение. – 2015. - №2. - С.9 - 15.

5. Kanunnikova Olga M., Aksenova Valeriya V., Karban Oksana V., Mughalin Vladislav V., Senkovski Boris V., Ladjanov Vladimir I. Mechanical activation effect on structure, physicochemical, and biological properties of potassium orotate/magnesium orotates // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2017. – Т. 283. -С. 012004.

6. Топчиев А.В. Полимеризация Кремнийорганические соединения. М.: Наука, 1966. - 528 с.

7. Федорова Н.С. Продукты сложной конденсации азотсодержащих соединений с альдегидами-летучие ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов. Дисс.канд.хим.наук. СПб, 2011. - 213с.

Сведения об авторах

Максимова Мария Алексеевна, бакалавр УдГУ. E-mail:masha.maksimova.maksimova@mail.ru.

Канунникова Ольга Михайловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник УдмФИЦ УрО РАН. E-mail:olam313597@gmail.com.

Аксенова Валерия Викторовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: vava777@yandex.ru.

Суслов Алексей Александрович, младший научный сотрудник УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: alalsuslov@mail.ru.

Печина Елена Анатольевна, кандидат технических наук, научный сотрудник УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: el_pechina@mail.ru.

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, зав.отделом УдмФИЦ, E-mail: V.I.LAD@mail.ru.

УДК 669.046: 543.424.4:544.1

Пайвин А.С., Хохряков А.А., Рябов В.В., Самойлова М.А. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ER И Tm

Методом электронной спектроскопии измерены спектры отражения натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов (Er, Tm) при температуре 1150 К. Произведено отнесение электронных

переходов и установлены закономерности изменения координационных характеристик бора и ионов-эрбия и туллия в изученных расплавах.

Ключевые слова: электронные спектры, расплав, оксид бора, оксид эрбия, оксид туллия, оксид натрия, механоактивация, структура расплава.

**Paivin A. S., Khokhryakov A. A., Ryabov V.V., Samoylova M.A.,
ELECTRON SPECTRA OF SODIUMBORATE MELTS
CONTAINING MECHANICALLY ACTIVATED OXIDES ER AND
TM**

Reflection spectra of sodium-borate melts containing 1 wt were measured by electron spectroscopy. 1 % of mechanoactivated lanthanide oxides (Er, Tm) at a temperature of 1150 K. The assignment of electronic transitions was made and the regularities of changes in the coordination characteristics of boron and ions of erbium and thulium in the studied melts were established.

Key words: electronic spectra, melt, oxide of boron, oxide of erbium, oxide of thulium, oxide of sodium, mechanical activation, structure of melt.

Натриевооборотные расплавы, содержащие ионы Er(III) и Tm(III) являются основой для синтеза специальных стекол, флюсов и других функциональных материалов. Физико-химические свойства этих расплавов зависят от межчастичных взаимодействий, которые формируют структурные единицы расплавов. В настоящей работе методом электронной спектроскопии исследована координационная структура расплавленных смесей $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ и $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$ по методике, описанной в работе [1].

Электронный спектр расплава $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, активированный ионом Er(III), показан на рис. 1. Выделяются узкие полосы внутри конфигурационных f-f переходов ионов Er(III) с основного состояния $^4\text{I}_{15/2}$ на уровни возбужденных состояний. В ближней УФ-области присутствуют широкие интенсивные полосы электронных переходов матрицы расплава $\text{O}2p_\pi \rightarrow 3s$. [2]

На рис. 2 приведены площади полос поглощения $\text{O}2p_\pi \rightarrow 3s$ в зависимости от состава расплава $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$. В интервале $0 < x < 6$ оба катиона модификатора (натрий и эрбий) выступают компенсаторами зарядов VO_4^- мостиковых связей. При

$x > 6$, также как и в бинарном расплаве $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ происходят трансформации полиэдров VO_4^- в метаборатные единицы $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$.

Хорошо известно, что с увеличением концентрации оксида натрия в натриевоборатных расплавах последовательно образуются кольцевые группировки: триборатные, тетраборатные, диборатные [2]. В расплавах $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Er}_2\text{O}_3$ этот процесс прерывается в окрестностях 26 и 35 мол. % Na_2O (рис. 4). Первый минимум при 26 мол. % Na_2O связан с изменением структуры как среднего, так и ближнего порядка. Наиболее вероятным процессом становится распад тетраборатных групп. При этом его полиэдры VO_4^- трансформируются в группировки $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$, которые затем, возможно, входят в состав кольцевых метаборатных групп, которые обнаружены в этих расплавах [2].

Второй минимум обусловлен полищелочным эффектом. В расплавах формируется два типа каналов. Один содержит ионы натрия, а второй - ионы натрия и эрбия. В этих каналах координационные числа ионов натрия различаются из-за сильного влияния и поляризационного действия ионов $\text{Er}(\text{III})$. При $30 < x < 35$ происходит пересечение этих каналов. Введение оксида натрия конвертирует вновь ионы VO_4^- в метаборатные единицы $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$. Это уравнивает зарядовую плотность объединенных каналов.

Хорошо известно, что редкоземельные ионы имеют частично заполненную 4f оболочку, экранированную заполненными 5s² и 5p⁶ оболочками. Экранирующее влияние наружных оболочек приводит к слабому взаимодействию внутриконфигурационных переходов с борокислородной сеткой расплавов. Вследствие этого сдвиги f-f переходов при изменении состава расплава незначительны. Следует отметить, что f-f переходы запрещены по правилу Лапорта (переходы с одинаковой четностью и между состояниями с разной мультиплетностью). Тем не менее на спектрограммах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, наиболее значительные из них - гиперчувствительные: $^4\text{G}_{11/2} \leftarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^2\text{H}_{11/2} \leftarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (рис. 1). Основные причины нарушений правил отбора в расплавах: высокотемпературные флуктуации зарядовой плотности, сильный ангармонизм колебаний, асимметрия комплексов $\text{Er}(\text{III})$. Асимметрия комплексов связана с тем, что оксидные лиганды входят в состав разных фрагментов сетки расплава: $\text{V}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{V}^{\text{IV}}$, $\text{V}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{V}^{\text{III}}$ и $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$. Для ионов $\text{Er}(\text{III})$ с нечетным числом электронов (f¹¹) количество подуровней мультиплета различно для кубического и некубического

окружения [2]. Выделить необходимое количество линий в спектре Er(III) невозможно из-за сильного фонного вклада в контуры полос поглощения.

Таблица 1. Полосы поглощения расплава 6 мас.% Na₂O-B₂O₃-Er₂O₃

⁴ I _{13/2}	⁴ I _{11/2}	⁴ F _{9/2}	² H _{11/2}	⁴ F _{7/2}	⁴ F _{5/2}	⁴ F _{3/2}	⁴ F _{9/2}	⁴ G _{11/2}	⁴ G _{9/2}
6550, 7118	10472	18254	19048, 19260	20165	22008	23500	24582	26160, 26609	27545

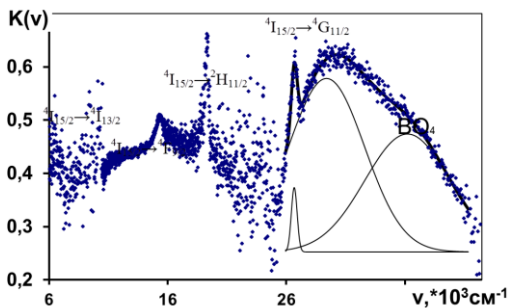


Рис. 1. Электронный спектр расплавленной системы 27%Na₂O–72%B₂O₃-Er₂O₃ при температуре 1150 К

Наиболее чувствительными к окружению являются интенсивности гиперчувствительных переходов. Это позволяет использовать их для корреляционных оценок положения ионов Er(III) в расплавах. Ранее было установлено, что изменение гиперчувствительных переходов, обусловленных изменением координационных чисел, происходит в ограниченном концентрационном интервале в пределах 0-10 мол.% Na₂O. Эти изменения демонстрируют изовалентный изоморфизм ионов РЗЭ. Замена одного иона другим ионом РЗЭ приводит к образованию группировок одного типа: ReO₆ и ReO₈ (Re = Pr, Nd, Eu)]. Из рис. 5 следует, что в интервале от 0 до 12 мол. % Na₂O изменяется интенсивность переходов ⁴G_{11/2}←⁴I_{15/2} и ²H_{11/2}←⁴I_{15/2}, что почти полностью совпадает с изменениями гиперчувствительных переходов легких РЗЭ.

Максимальная интенсивность полос поглощения ионов Er (III) наблюдается вблизи 6 - 8 мол. % Na₂O. Увеличение интенсивности в интервале 0 < x < 6 связано с увеличением симметрии группировок ErO₆, а снижение с увеличением его координационного числа и значительной деформации группировок ErO₈. При x > 12

интенсивности гиперчувствительных переходов претерпевают изменения, которые не связаны с изменением их координационных чисел, а связаны с изменением степени основности кислородов мостиковых $V^{IV}\text{-O-V}^{IV}$, $V^{IV}\text{-O-V}^{III}$ и немостиковых связей VO_2O . Это подтверждается изменением интенсивности обычных электронных переходов, которые происходят в интервале от 0 до 12 мол.% (рис. 2.3).

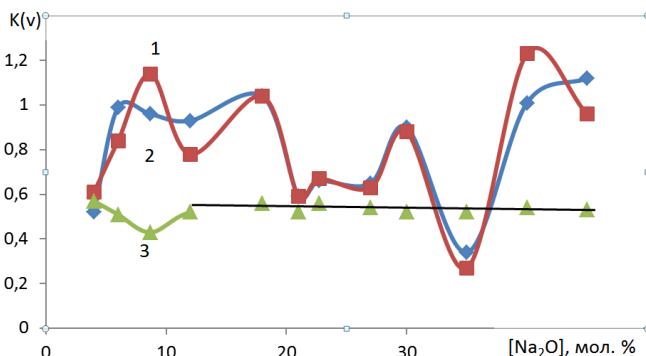


Рис. 2. Интенсивности гиперчувствительных переходов: (1) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$, (2) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ и негиперчувствительного: (3) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ при различных составах расплава $\text{Na}_2\text{O-Er}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Интенсивность этих переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ уменьшаются с повышением симметрии группировок ErO_6 и повышаются с их понижением от $6 < x < 12$. При дальнейшем увеличении содержания Na_2O в расплавах интенсивности перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ выходит на постоянное значение, указывая на отсутствие изменений координационных чисел ионов Er(III) (рис. 2.3). Стоит отметить, что максимальное поглощение гиперчувствительных полос ионов Er(III) приходится на максимальные концентрации фрагментов $V^{IV}\text{-O-V}^{IV}$ (рис. 2) в расплавах. Электронный спектр расплава $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, активированный ионом Tm(III) , показан на рисунке 3 и в таблице 2. Выделяются узкие полосы внутри конфигурационных f-f переходов ионов Tm(III) с основного состояния 3H_6 на уровни возбужденных состояний. Так же как и в ербийсодержащих натриевоборатных расплавах в ближней УФ-области спектров тулийсодержащих натриевоборатных расплавов присутствуют широкие интенсивные полосы электронных переходов матрицы расплава $\text{O}2p_\pi \rightarrow 3s$. Но отличием является то что эти полосы являются суперпозицией с

полосами ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{I}_6$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{P}_5$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, которые сложно выделить. Кроме того на плече полосы электронных переходов матрицы расплава $\text{O}2p_\pi \rightarrow 3s$. Выделяются еще ряд электронных переходов тулия ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{P}_6$, (26000 - 28000 cm^{-1}), ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$, (24000 - 23000 cm^{-1}), ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ (20000 - 22500 cm^{-1}). Гиперчувствительный переход тулия ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ находится за пределами возможности измерения нашего комплекса по этому для анализа использовалось расщепление полосы ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ находящейся в области 12 тыс. cm^{-1} и поведение близко лежащих электронных переходов ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$. По характеру расщепления можно сказать, что поведение ионов тулия в натриевоборатном расплаве подобно ионам эрбия.

Таблица 2. Полосы поглощения расплава 22 мас.% $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Tm}_2\text{O}_3$

${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{F}_3$	${}^3\text{F}_2$	${}^1\text{G}_4$	${}^1\text{D}_2$	${}^3\text{P}_6$	${}^3\text{P}_5$	${}^1\text{I}_6$	${}^3\text{P}_2$
12369, 12680	14258	14714	22622	23870	26467	29764	29764	37905

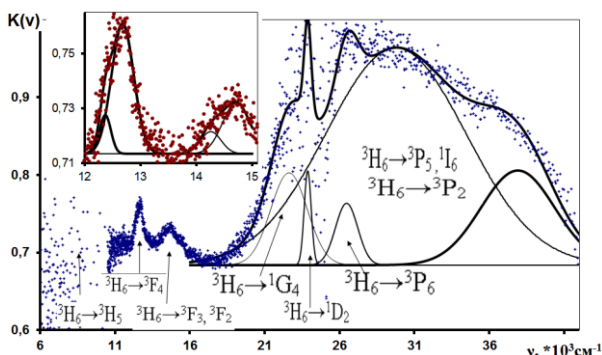


Рис. 3. Электронный спектр расплавленной системы 22% $\text{Na}_2\text{O}-77\%\text{B}_2\text{O}_3-\text{Tm}_2\text{O}_3$ при температуре 1150 К

Работа выполнена в ИМЕТ УрО РАН по госбюджетной тематике № 0396-2015-0077.

Библиографический список

1. Хохлаков А.А., Пайвин А.С, Норицын С.И. Спектрально-аналитический комплекс для регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов и границы его применимости // Расплавы. - 2014. - Т 1. - С. 62 – 70.

2. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомина С.А. Электронные спектры расплавленных смесей $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{V}_2\text{O}_5$ и $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{V}_2\text{O}_5-\text{Re}_2\text{O}_3$ (Re = Pr, Nd) // Расплавы. - 2018. - № 2. - С. 53 - 59.

Сведения об авторах

Хохряков Александр Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН.

Пайвин Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. Email: 9221717036@mail.ru.

Рябов Валерий Васильевич, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. Email: rjabov_46@mail.ru.

Самойлова М.А., аспирант ИМЕТ УрО РАН.

УДК 620.171:669-1:53.043

Протопопов Е.А.

КОРРЕЛЯЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ОБОБЩЕННЫХ КОМПОНЕНТ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ С МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ТВЕРДОРАСТВОРНОМ УПРОЧНЕНИИ

Предложен подход к получению корреляционных зависимостей механических свойств сталей при твердорастворном упрочнении от характеристик обобщенных компонент межатомной связи (обобщенная степень металличности и обобщенная степень ковалентности). На примерах ряда сталей и сплавов показана применимость развиваемого подхода.

Ключевые слова: межатомная связь, обобщенные характеристики межатомной связи, механические свойства сталей, твердорастворное упрочнение

Protopopov E.A.

CORRELATION OF CHARACTERISTICS OF GENERALIZED COMPONENTS OF INTERATOMIC BOND WITH MECHANICAL PROPERTIES OF LOW-ALLOY STEELS IN SOLID-SOLUTION HARDENING

The approach to obtaining correlation dependences of the mechanical properties of steels in solid-solution hardening from characteristics of generalized interatomic bond components (generalized

degree of metallicity and generalized degree of covalence) is proposed. Applicability of developed approach is shown on examples of a number of steels and alloys.

Keywords: interatomic bond, generalized characteristics of interatomic bonding, mechanical properties of steels, solid-solution hardening.

Введение. В общем случае поликристалла как на мезо- так и на микроуровне напряжение течения однофазного материала аддитивно определяется вкладами дислокационного (контактного и барьерного), твердорастворного, зернограничного упрочнения и вкладом упругих полей от границ зерен, стыков на них и дисклинаций [1]. Для серийно выпускаемых изделий из низколегированных сталей при отлаженной технологии и неизменных параметрах режимов различных технологических переделов основным фактором, обуславливающим стабильность механических свойств металла в готовой детали, является твердорастворное упрочнение, отражающее вариации химического состава выплавляемой стали от плавки к плавке [2]. Твердорастворное упрочнение является одним из основных упрочняющих факторов нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов [3]. Сильное твердорастворное упрочнение испытывают интерметаллидные сплавы в области аномального роста деформирующего напряжения с повышением температуры [4].

Твердорастворное упрочнение реализуется за счет совокупности ряда физических явлений. Легирующие элементы создают поля упругих искажений кристаллической решетки, вызывающие торможение дислокаций, изменяют энергию дефектов упаковки, влияют на величину сил Пайерса-Наббаро, а также увеличивают силу трения при движении краевой дислокации, затрудняя ее поперечное скольжение при обходе растворенного атома. Движению дислокаций препятствует электрическое взаимодействие между дислокациями и ионами элементов, образующих твердый раствор и появление препятствий для дислокаций при усложнении внутриверной структуры и образовании поверхностных дефектов в виде антифазных границ и границ доменов. Примесные атомы, образуя атмосферы Коттрелла, Снука и Сузуки, блокируют дислокации. Взаимодействие элементов, растворенных в кристаллической

решетке матрицы, влияет также на степень деформационного упрочнения [5].

В соответствии с физическими представлениями, развиваемыми в теориях Мотта-Набарро, Флейшера-Фриделя и модернизированной Лабушем теории Мотта-Набарро, механизмы твердорастворного упрочнения основываются на представлениях об упругом взаимодействии легирующих элементов и дислокаций. При этом подразумевается, что замена атома матрицы r_m атомом легирующего элемента r_p вызовет смещение соседних атомов, что обуславливает появление упругой деформации и связанных с ней напряжений в матрице [6]. Однако атомный радиус определяется как половина межатомного расстояния и зависит от того, в каком состоянии связи находятся атомы [7]. Следовательно характеристики состояния межатомной связи, в том числе, степени металличности C_m и ковалентности C_k , функционально определяют возникшую в матрице упругую деформацию. Таким образом, должна существовать корреляция между C_m , C_k и твердорастворным упрочнением сталей. Установление корреляционной зависимости, определяющей влияние растворенных атомов на механические свойства металла готовых изделий из низколегированных сталей при их твердорастворном упрочнении, является целью настоящей работы.

Материалы, методика исследований и результаты. В сталях и сплавах показателями, характеризующими металличность и ковалентность всей совокупности межатомных связей матричных атомов и связей атомов матрицы с легирующими элементами и примесями, являются обобщенные степени ковалентности и металличности, а именно, обобщенная степень металличности всей совокупности межатомных связей в растворе замещения $C_m^{p-p \text{ зам.}}$ и обобщенная степень ковалентности, характеризующую в целом все связи между атомами в растворе внедрения $C_k^{p-p \text{ вн.}}$, определяемые по уравнениям [8]:

$$C_m^{p-p \text{ зам.}} = \sum_{j=1}^K C_{mj} X_j, \quad (1)$$

$$C_k^{p-p \text{ вн.}} = \sum_{l=1}^M C_{kl} X_{kl}, \quad (2)$$

где j – индекс химической связи в твердом растворе замещения; $j = 1, \dots, K$; C_{mj} – степень металличности j -й межатомной связи; X_j –

мольные доли атомов в твердом растворе замещения, вычисляемая без учета атомов внедрения в химическом составе стали или сплава; l – индекс химической связи в твердом растворе внедрения; $l = 1, \dots, M$; C_{kl} – степень ковалентности l межатомной связи; X_l – мольные доли элементов в твердом растворе внедрения, определяемые без учета наличия атомов замещения в составе матрицы. Расчет C_{kl} и C_{mj} различных межатомных связей в сталях и сплавах производится по представленной в [9] методике.

Корреляционные зависимости для оценки показателей механических свойств сталей при статическом растяжении при условии преобладания вклада в данные показатели твердорастворного упрочнения представимы уравнениями [2, 8 – 10]:

$$\sigma_T = a_{\sigma_T} + b_{\sigma_T} C_M^{p-p \text{ зам.}} + d_{\sigma_T} C_K^{p-p \text{ вн.}}; \quad (3)$$

$$\sigma_B = a_{\sigma_B} + b_{\sigma_B} C_M^{p-p \text{ зам.}} + d_{\sigma_B} C_K^{p-p \text{ вн.}}; \quad (4)$$

$$\delta = a_\delta + b_\delta C_M^{p-p \text{ зам.}} + d_\delta C_K^{p-p \text{ вн.}}; \quad (5)$$

$$\psi = a_\psi + b_\psi C_M^{p-p \text{ зам.}} + d_\psi C_K^{p-p \text{ вн.}}, \quad (6)$$

где σ_T – предел текучести; σ_B – временное сопротивление; δ – относительное удлинение; ψ – относительное сужение; a_{σ_T} , a_{σ_B} , a_δ , a_ψ , b_{σ_T} , b_{σ_B} , b_δ , b_ψ , d_{σ_T} , d_{σ_B} , d_δ , d_ψ – коэффициенты, определяемые с помощью регрессионного анализа.

Улучшенные конструкционные стали. Улучшенные конструкционные стали при неполной прокаливаемости образуют при закалке наряду с мартенситом ряд продуктов распада аустенита (верхний и нижний бейнит, ферритно-перлитная смесь). Это оказывает существенное влияние на механические свойства [11]. Учитывая изложенное, для проверки применимости (3) - (6) анализировалась выборка горячекатаных низколегированных конструкционных сталей, подвергнутых закалке с последующим высоким отпусканием на сорбит, с толщиной стенки, обеспечивающей полную прокаливаемость. Химический состав и механические свойства рассматриваемой выборки из сталей: 18ХГТ, 20Х, 30Г, 40Г, 20ХР, 45ХЦ, 45Х, 09Г2, 35Г2, 38ХС, 40ХФА, 30ХН3А, 35Х2ГСВА, 40ХФМА, 38Х2Н2МА, 15Х2ГН2ТРА, 38ХМЮА приведены в [12 – 14].

Для массива из показателей механических свойств анализируемой выборки сталей и вычисленных по (1), (2) значений

$C_m^{p-p \text{ зам.}}$ и $C_k^{p-p \text{ вн.}}$ корреляционные зависимости (пользовательские функции) (3) – (6) с использованием метода множественного регрессионного анализа преобразуются в следующие уравнения регрессий:

$$\sigma_{02} = -105620 + 259550C_m^{p-p \text{ зам.}} - 79467,8622C_k^{p-p \text{ вн.}}; \quad (7)$$

$$\sigma_B = -105390 + 285075,28016C_m^{p-p \text{ зам.}} - 85075,2801C_k^{p-p \text{ вн.}}; \quad (8)$$

$$\delta = 1626,8228 - 4140,4667C_m^{p-p \text{ зам.}} + 1464,9089C_k^{p-p \text{ вн.}}; \quad (9)$$

$$\psi = 976,2637 - 5531,1329C_m^{p-p \text{ зам.}} + 4702,6724C_k^{p-p \text{ вн.}}, \quad (10)$$

где σ_{02} – условный предел текучести.

Уравнения регрессий (7)–(10) статистически значимы при доверительной вероятности 0,999.

Полученные результаты представлены на рис. 1.

Обсуждение результатов и выводы. Уравнения (7)–(10) статистически значимы. Это означает, что для рассмотренной выборки низколегированных сталей существует корреляция характеристик обобщенных компонент межатомной связи ($C_m^{p-p \text{ зам.}}$ и $C_k^{p-p \text{ вн.}}$) с определяемыми при статическом растяжении основными механическими свойствами низколегированных сталей при их твердорастворном упрочнении.

Полученный результат согласуется с данными работы [15], в которой показано, что изменение предела текучести низкоуглеродистых низколегированных сталей при твердорастворном упрочнении феррита коррелирует с изменением межатомных сил взаимодействия в феррите (данный показатель может быть выражен в виде функционала от $C_m^{p-p \text{ зам.}}$ и $C_k^{p-p \text{ вн.}}$).

Для подтверждения общности уравнений (3), (4) получены соответствующие уравнения регрессии для ряда сортовых коррозионностойких (нержавеющих) аустенитных сталей: 10X14Г14Н4Т, 09X14Н19В2БР, 08X16Н13М2Б, 12X17Г9АН4, 10X17Н13М2Т, 10X17Н13М3Т, 12X18Н9, 12X18Н9Т, 04X18Н10, 08X18Н10, 08X18Н10Т, 12X18Н10Т, 03X18Н11, 36X18Н25С2, 07X21Г7АН5, 10X23Н18, 20X25Н20С2, подвергнутых аустенизации, графики которых приведены на рис. 2.

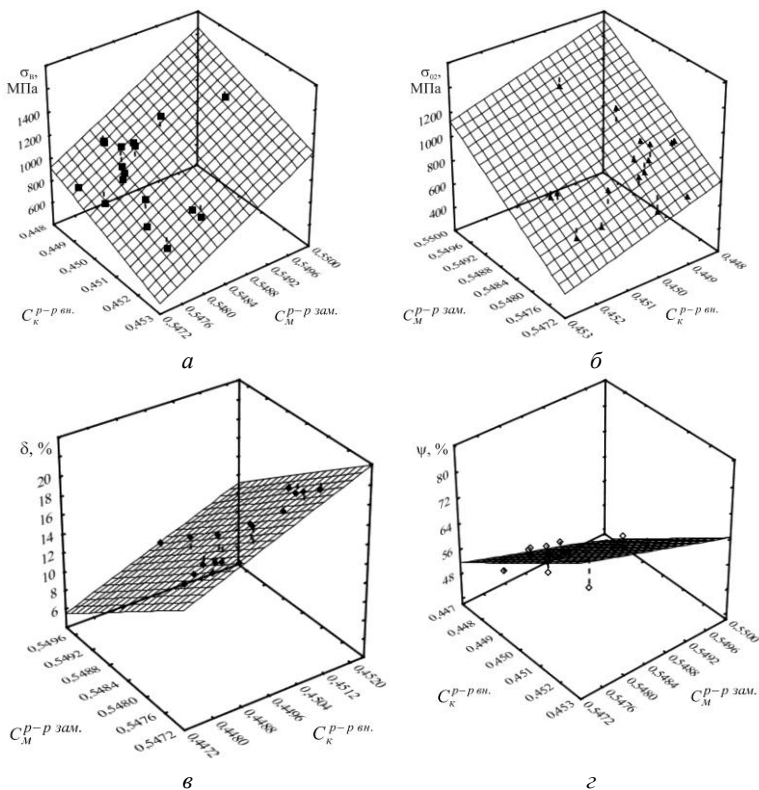


Рис. 1. Механические свойства улучшенных конструкционных сталей. Экспериментальные данные и графики аппроксимирующих экспериментальные данные уравнения регрессий: а – временное сопротивление (8), $R = 0,9$; б – условный предел текучести (7), $R = 0,89$; в – относительное удлинение (9), $R = 0,93$; г – относительное сужение (10), $R = 0,85$

На рис. 3, 4 представлены графики уравнений регрессий, соответствующих корреляционному уравнению (4), для, соответственно, тонколистовых коррозионностойких ферритных сталей после термической умягчающей обработки: 08X13, 12X17, 08X17Т, 15X25Т, 15X28, 08X18Т1, 08X18Тч и горячекатаного листового проката после закалки из аустенитных железоникелевых

сплавов: ХН32Т, ХН38ВТ, ХН45Ю и аустенитных никелевых сплавов: ХН70Ю, ХН75МБТЮ, ХН58В, ХН65МВ.

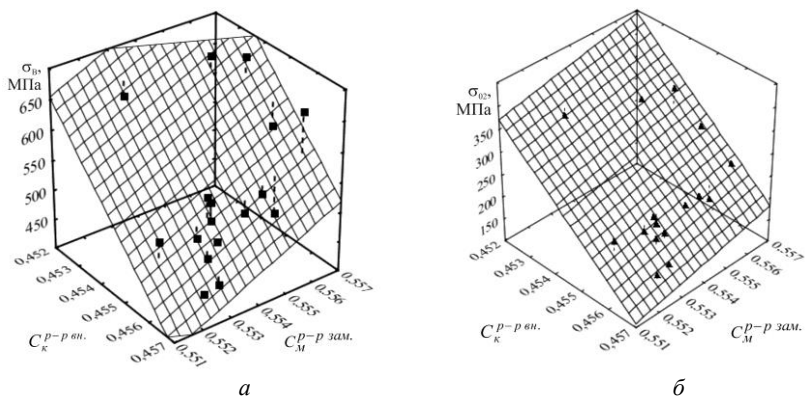


Рис. 2. Механические свойства коррозионностойких аустенитных сталей и плоскости регрессии: а – временное сопротивление, $R = 0,9$; б – условный предел текучести, $R = 0,96$

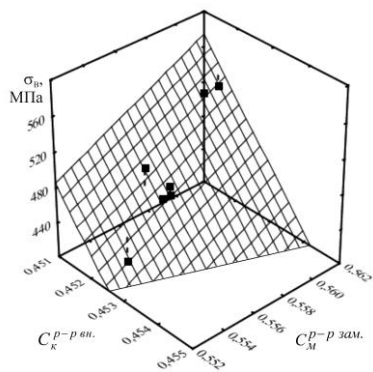


Рис. 3. Временное сопротивление коррозионностойких ферритных сталей и плоскость регрессии, $R = 0,95$

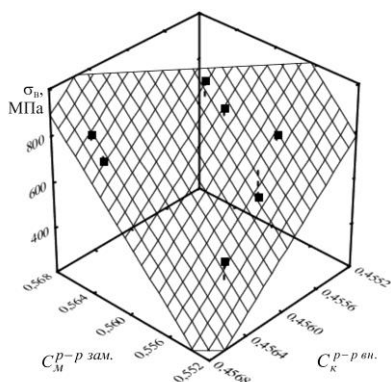


Рис. 4. Временное сопротивление аустенитных железоникелевых и никелевых сплавов и плоскость регрессии, $R = 0,95$

Таким образом, установлена корреляция характеристик обобщенных компонент межзатомной связи с основными механическими свойствами низколегированных сталей при твердорастворном упрочнении, определяемыми при статическом растяжении. Аналогичная корреляция характерна также для коррозионноустойчивых аустенитных и ферритных сталей и аустенитных железоникелевых и никелевых сплавов при их твердорастворном упрочнении, что свидетельствует о достаточно общем характере корреляционных зависимостей вида (3) и (4).

Библиографический список

1. Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Попова Н.А., Конева Н.А. Место дислокационной физики в многоуровневом подходе к пластической деформации // Физическая мезомеханика. - 2011.–Т.14.– №3.– С.95 - 110.
2. Протопопов Е.А., Вальтер А.И., Протопопов А.А., Дорофеев Г.А., Маленко П.И. Метод оценки влияния твердорастворного упрочнения на механические свойства стали в готовом изделии // Проблемы черной металлургии и материаловедения. - 2015.– № 2.– С. 44 - 48.
3. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. - 2013.– Т.18.– №4-2. – С.1938 - 1940.
4. Петухов Б.В. О твердорастворном упрочнении интерметаллидов в области аномального температурного поведения деформирующего напряжения // Физика твердого тела. - 2006.– Т.48.– №3.– С.450 - 454.

5. Петрова Л.Г. Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2007. – №4. – С.9 - 17.

6. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть 2. Деформация. М.:МИСИС, 1997. – 527 с.

7. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. М.: Металлургия, 1971. – 406 с.

8. Протопопов Е.А., Вальтер А.И., Протопопов А.А., Маленко П.И. Регрессионные зависимости для оценки механических свойств сталей при твердорастворном упрочнении // Металлы. - 2015.– №4.– С. 64 - 71.

9. Протопопов Е.А. Корреляционные зависимости временного сопротивления ряда сталей и сплавов с обобщенными компонентами межатомной связи // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. - 2018.– № 1.– С. 60 - 75.

10. Протопопов Е.А., Трофимова Ю.В., Протопопов А.А., Вальтер А.И., Маленко П.И. О связи твердости и прочности металла с обобщенными степенями металличности и ковалентности межатомной связи // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2017. – Т.14. – №3. – С.403 - 410.

11. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: МИСИС, 1999. – 408 с.

12. Материалы в машиностроении: выбор и применение. В 5 т. Т.2. Конструкционная сталь / Под ред. Е.П. Могилевского. М.: Машиностроение, 1967. – 496 с.

13. Коннова Ю.Н., Сергеева Т.К., Лонгинова М.Ф. Сталь 40ХФМА: справочные данные // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1985. – №10. – С.31 – 33.

14. Ким-Хенкина А.М. Сталь 38Х2Н2МА: справочные данные // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1983. – №10.– С.34.

15. Шумилов М.А., Самохвалов Г.В. Влияние электронного строения легирующих элементов на их способность упрочнения феррита // Вісник Приазовського державного технічного університету. - 2001. – №11. – С.101 - 104.

Сведения об авторах

Протопопов Евгений Александрович, ассистент Тульского государственного университета. Email: pea_12@mail.ru.

УДК 538.91

Титов А.Н., Шкварин А.С., Титов А.А., Шкварина Е.Г.,
Меренцов А.И., Суслов Е.А.

ТЕРМОДИНАМИКА ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА

Изложены экспериментальные результаты исследования фазовых диаграмм и термодинамики низкоразмерных сильно-коррелированных материалов – интеркалатных соединений дихалькогенидов титана. Показано, что термодинамика этих материалов не может быть описана без учёта вклада электронной подсистемы. Анализ этого вклада указывает на поляронную природу локализации носителей заряда в обсуждаемом классе материалов. Обсуждены «странные» фазовые переходы, сопровождающиеся разупорядочением примеси при охлаждении, ретроградной растворимостью в твёрдом состоянии, термически индуцированной левитацией, переход от состояния с изолированными поляронами в состояние концентрированной поляронной системы. Показано, что фундаментальные закономерности, обнаруженные в этом классе материалов применимы ко всем материалам с поляронной формой локализации носителей заряда. Обсуждены перспективы применения найденных закономерностей для конструирования практически важных функциональных материалов и нано-композитов на их основе.

Ключевые слова: Коллапс поляроной зоны, уровень Ферми, химический потенциал, термодинамическая устойчивость.

Titov A.N., Shkvarin A.S., Titov A.A., Skvarina E.G., Merentsov A.I.,
Suslov E.A.

THERMODYNAMICS OF INTERCALATION COMPOUNDS BASED ON DICHALCOGENIDES OF TITANIUM

The experimental results of the investigation of phase diagrams and thermodynamics of low-dimensional strongly correlated materials - intercalate compounds of titanium dichalcogenides are presented. It is shown that the thermodynamics of these materials can not be described without taking into account the contribution of the electronic subsystem. An analysis of this contribution indicates the polaron nature of the

localization of charge carriers in the material class under discussion. We discuss "strange" phase transitions accompanied by disordering of the impurity upon cooling, retrograde solubility in the solid state, thermally induced levitation, transition from a state with isolated polarons to a state of a concentrated polaron system. It is shown that the fundamental rules found in this class of materials are applicable to all materials with the polaron form of carrier localization. The prospects of applying the found rules for constructing practically important functional materials and nano-composites based on them are discussed.

Keywords: Collapse of the polaron band, Fermi level, chemical potential, thermodynamic stability.

Интеркалатные соединения можно рассматривать как разновидность твёрдых растворов внедрения. В таких материалах термодинамическая устойчивость определяется поведением термодинамических функций атомной подсистемы – основной решётки и дефектов. Такой подход исходит из постоянства характера химической связи внедрённого объекта с основной решёткой во всём концентрационном интервале существования материала. Интеркалатные соединения на основе дихалькогенидов титана с общей формулой M_xTiX_2 , M – щелочной, благородный, переходный или редкоземельный металл, X = S, Se, Te; отклоняются от этого правила, что позволяет их выделить в отдельную группу материалов.

Известно, что интеркаляция акцепторной примеси в дихалькогениды титана невозможна [1] из-за высокого значения отрицательного заряда в халькогенных слоях, которые образуют ближайшую среду интеркалированных атомов. С другой стороны, некоторые 3d-переходные металлы, которые предположительно должны быть донорной примесью, действуют как акцептор, поскольку валентные состояния интеркалированного металла гибридизуются с состояниями ближайшего окружения. Энергия связи гибридизованных состояний определяется ионным зарядом интеркалированного металла, численным значением которого является потенциал ионизации в наблюдаемом валентном состоянии (I_i) [2]. В случае, когда I_i превышает критическое значение I_c , гибридизованные состояния расположены ниже уровня Ферми исходного TiX_2 . Это сопровождается образованием ковалентных комплексов, которые действуют как эффективные ловушки для свободных электронов и в качестве акцепторной примеси. Донорное

легирование возможно в случае $I_i < I_c$. Это условие выполняется в случае щелочных металлов [3]. Потенциалы ионизации благородных металлов (меди и серебра) близки к I_c , поэтому можно наблюдать переход от донорного до акцепторного легирования с увеличением концентрации интеркаланта.

На эту общую схему накладывается ряд эффектов, связанных с влиянием температуры. Во-первых, это устойчивость ковалентных комплексов. Их образование сопровождается деформацией решётки TiX_2 в виде сжатия вдоль нормали к базисной плоскости. Очевидно, что условие стабильности комплексов можно сформулировать как:

$$E_{def} \leq \Delta\mu_e, \quad (1)$$

где E_{def} – энергия деформации решётки TiX_2 при формировании ковалентного центра, а $\Delta\mu_e$ – выигрыш в энергии электронной подсистемы при его формировании. Поскольку жёсткость решётки зависит от температуры, то в низкотемпературном пределе условие (1) выполнено быть не может. Это приводит к тому, что в низкотемпературном пределе ковалентные комплексы не формируются, химическая связь имеет ионную природу и влияние интеркаляции на электронную структуру описывается в модели «жёсткой зоны». Нагрев приводит к тому, что условие (1) становится выполнимо и ковалентные комплексы образуются. Поскольку это сопровождается изменением химического потенциала электронной подсистемы, являющегося аддитивной частью свободной энергии, то формирование комплексов сопровождается фазовым переходом первого рода перитектического типа. При этом состояния комплексов оказываются заполнены частично. Нелинейность зависимости $\Delta\mu_e$ при формировании комплексов от степени заполнения их состояний приводит к концентрационной зависимости устойчивости комплексов и формирует сложную фазовую диаграмму материалов. В пределе низких концентраций интеркаланта формирование комплексов приводит к пренебрежимо малой величине $\Delta\mu_e$ и сопутствующий переход становится переходом второго рода.

Отдельным фактором, определяющим термодинамику интеркалатных соединений, является возможность упорядочения интеркаланта. Как показано нами, это приводит к тому, что гибридные состояния формируются при значительном участии валентных состояний всей подсистемы интеркаланта. Это изменяет энергию связи гибридных состояний и сдвигает температуру

перехода, сопровождающего формирование ковалентных комплексов. В некоторых системах сдвиг температуры достигает 500°C . Таким образом, термодинамика интеркалатных соединений формируется при значительном вкладе термодинамических функций как решётки, так и электронной подсистемы. Предложено описание такого рода систем, как систем с поляронной формой носителей заряда.

Библиографический список

1. Rouxel J. Structural Chemistry of Layered Materials and Their Intercalates // Physica B. - 1980. - V. 99. - P.3 - 11

Сведения об авторах

Титов Александр Натанович, доктор физико-математических наук, профессор КФКС ИЕНиМ УрФУ. Email: antitov@mail.ru

Шкварин Алексей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИФМ УрО РАН.

Титов Алексей Александрович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИФМ УрО РАН.

Шкварина Елена Геннадьевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИФМ УрО РАН.

Меренцов Александр Ильич кандидат физико-математических наук, ассистент СУНЦ УрФУ.

Суслов Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, научный сотрудник УрГАУ.

УДК 538.91

Титова С.Г., Лукоянов А.В., Пряничников С.В., Черепанова Л.А. СЖАТИЕ МЕДЬ-КИСЛОРОДНЫХ ПИРАМИД В КУПРАТАХ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Приведены результаты расчета кристаллической структуры купратных высокотемпературных сверхпроводников по данным порошковой рентгенографии. Из первых принципов рассчитана электронная структура. Показано, что сжатие медь-кислородных пирамид сопровождается усилением химической связи между атомом кислорода в вершине медь-кислородной пирамиды и ближайшим атомом бария. При этом в электронной структуре

формируются пики плотности состояний, связанные с локализованными электронными состояниями.

Ключевые слова: кристаллическая структура, электронная структура, высокотемпературные сверхпроводники.

Titova S.G., Lukoyanov A.V., Pryanichnikov S.V., Cherepanova L.A.
COMPRESSION OF COPPER-OXYGEN PYRAMIDS IN
CUPRATES AND LOCALIZATION OF CHARGE CARRIERS

This article presents the results of calculation of crystal structure for cuprate high temperature superconductors based on the data of X-ray powder diffraction. The electronic structure was calculated from first principles. It is shown that compression of copper-oxygen pyramids is accompanied by enhancement of chemical link between oxygen atom situated at the top of the pyramid and nearest barium atom. This causes formation of peaks of electronic density of state due to localized charge carriers.

Keywords: crystal structure, electronic structure, high temperature superconductors.

Температурная зависимость высоты медь-кислородных пирамид (апикальное расстояние) для высокотемпературных купратных сверхпроводников демонстрирует минимум. Для демонстрации этого на рисунке 1 мы привели температурные зависимости координат бария и связанного с ним апикального кислорода для $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ и $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$. Температуры перехода в сверхпроводящее состояние для этих материалов составляют $T_c \sim 133$ и 80 К, соответственно.

Мы провели расчет электронной структуры для этих обоих материалов. При этом использовали модель кристаллической структуры, приведенную в таблицах 1 и 2. Сравнивали данные, полученные при температурах 110, 170 и 230 К, то есть при температурах ниже, выше и при минимальной величине апикальной длины связи (высоте медь-кислородной пирамиды). Результаты расчетов приведены на рисунке 2. Можно видеть, что при 170 К для обоих образцов формируется пик плотности состояний; с энергией связи -0.4 эВ для $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ и -0.3 эВ для $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.15}$.

Уменьшение длины апикальной связи (высоты CuO5 пирамиды) в диапазоне от $T_1 \sim 150$ К до $T_2 \sim 250$ К характерно не только для рассмотренных, но и для других купратных сверхпроводников.

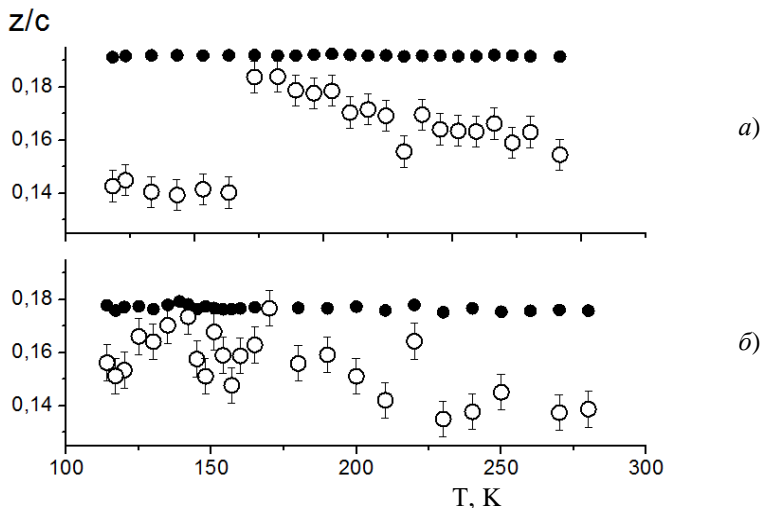


Рис. 1. Координаты вдоль c -оси атомов бария (черные символы) и апикального кислорода (белые символы) для $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.7}$ (а) и $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.15}$ (б) [1, 2] в зависимости от температуры

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры для $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ (пр. гр. P4/mmm) [1]

Температура, К	230	170	110
a , Å	3.844(1)	3.846(1)	3.841(1)
b , Å	3.868(1)	3.867(1)	3.868(1)
c , Å	11.723(2)	11.719(2)	11.714(2)
$z(Ba)$	0.1916(1)	0.1919(1)	0.1917(1)
$z(Cu2)$	0.3599(5)	0.3584(5)	0.3583(4)
$z(O2)$	0.357(1)	0.341(1)	0.363(1)
$z(O3)$	0.367(1)	0.371(1)	0.367(1)
$z(O4)$	0.155(1)	0.184(1)	0.144(1)

Таблица 2. Параметры структуры для $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.15}$ (пр. гр. $P4/mmm$) [2]

Температура, К	140	180	270
a, Å	3.8538	3.8587	3.8658
c, Å	15.8329	15.8625	15.8954
Ca	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.3941$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.3915$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.3964$
Hg,Tl	0 0 0	0 0 0	0 0 0
Ba	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.1757$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.1754$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.1758$
Cu1	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 $\frac{1}{2}$
Cu2	0 0 0.2989	0 0 0.2923	0 0 0.2995
O1	0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$
O2	0 $\frac{1}{2} 0.3020$	0.3026	0.3039
O3	0 0 0.1152	0 0 0.1426	0 0 0.1220
O4	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

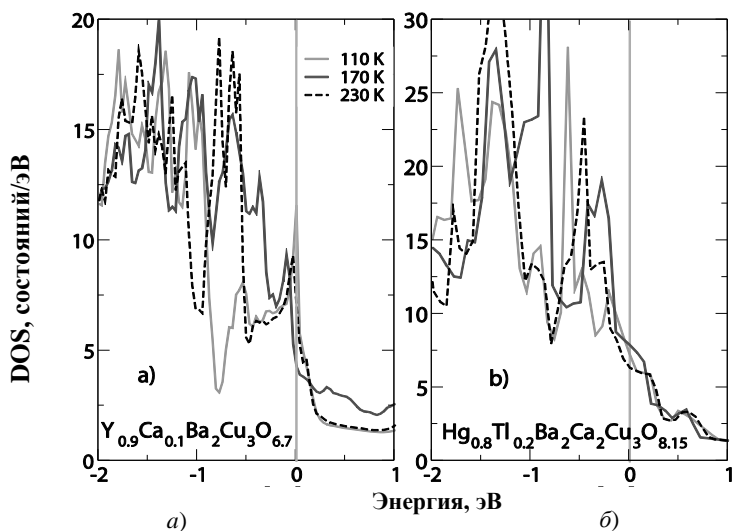


Рис. 2. Общая плотность электронных состояний (DOS) для $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ (а) и $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.15}$ (б) при 230 К (пунктирная линия), 170 К (черная линия) и 110 К (серая линия) [3]

Мы можем заключить, что это изменение кристаллической структуры приводит к тому, что в электронной структуре сверхпроводящих купратов формируется пик плотности электронных состояний с энергией $0.3 \div 0.4$ эВ под уровнем Ферми. Причем,

локализованные состояния бария и апикального кислорода вносят основной вклад в этот пик. При понижении температуры ниже $T_1 \sim 150$ К эти локализованные электронные состояния распадаются, и возникает сверхпроводящее состояние материала.

Библиографический список

1. Titova S.G., Lukoyanov A.V., Pryanichnikov S.V., Cherepanova L.A., Titov A.N. Crystal and electronic structure of high temperature superconducting compound $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ in the temperature interval 80-300 K// Journal of Alloys and Comp., 2016.- V. 658- P. 891 - 897.

2. Titova S., Bryntse I. , Irvine J., Mitchell B., Balakirev V. Structural Anomalies of 1223 Hg(Tl)-Ba-Ca-Cu-O Superconductors in the Temperature Range 100-300 K// Journal of Superconductivity. - 1998. – V.11. – P. 471 - 476.

Сведения об авторах

Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН. Email: sgtitova@mail.ru

Лукоянов Алексей Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИФМ УрО РАН.

Пряничников Степан Викторович, кандидат химических наук, научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН.

Черепанова Любовь Александровна, младший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН.

УДК 537.868.3+622.276

Фатыхов Л.М., Фатыхов М.А., Бакирова Д.И.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Исследован тангенс угла диэлектрических потерь асфальтосмолопарафиновых отложений некоторых месторождений Западной и Восточной Сибири в зависимости от частоты электромагнитных колебаний.

Ключевые слова: исследование, диэлектрические свойства, асфальтосмолопарафиновые вещества.

Fatykhov L.M., Fatykhov M.A., Bakirova D.I.

RESEARCHES OF DIELECTRIC PROPERTIES ASFALTOSMOLOPARAFINOVYKH OF SUBSTANCES

The asphaltosmoloparafinovykh of deposits of A23 layer of the Vostochno- Perevalny field of Kogalymneftegaz depending on the frequency of electromagnetic oscillations is probed a dielectric loss tangent.

Keywords: research, dielectric properties, wax deposition

Результаты исследований, проведённых как в нашей стране, так и за рубежом, свидетельствуют о том, что одним из эффективных методов борьбы с асфальтеносмолопарафиновыми отложениями (АСПО), принципиально отличающимся от традиционных, является использование энергии высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных полей (ЭМП) [1-3]. При этом наиболее значимым эффектом является нагрев, происходящий в результате перехода энергии электромагнитного излучения (ЭМ) во внутреннюю энергию среды в процессах её поляризации.

Технология борьбы с АСПО в нефтедобывающих скважинах с помощью энергии ВЧ и СВЧ ЭМП отличается тем, что скважина служит не только трубой, через которую извлекается на поверхность нефть, но и волноводом или коаксиальной линией, по которой транспортируется энергия ЭМП. Эффективность данного технологического процесса зависит от электромагнитной мощности в скважине.

Выбор оптимальных способов борьбы с АСПО зависит от многих факторов, в частности, от способов эксплуатации скважин, термобарических условий в её стволе, состава и свойств добываемой продукции. Воздействуя на эти факторы и характер взаимоотношений между парафинами, смолами и асфальтенами, можно управлять структурообразованием асфальтосмолопарафиновых веществ в добываемой жидкости. Одним из приёмов, позволяющих воздействовать на них, является использование энергии ВЧ и СВЧ ЭМ излучения.

Взаимодействие вещества АСПО с электромагнитным полем определяется характером зависимости его диэлектрических свойств от частоты, температуры и давления. Эти зависимости могут быть определены только экспериментальным путем.

АСПО не является простой смесью асфальтенов, смол и парафинов, а представляет собой сложную структурированную систему с ярко выраженным ядром асфальтенов и сорбционно-сольватным слоем из нефтяных смол [4]. Асфальтосмолистые вещества представляют собой гетероциклические соединения сложного гибридного состояния, в состав которых входят азот, сера, кислород и металлы [5, 6].

В таблице 1 представлены свойства исследованных образцов АСПО. Как видно из таблицы 1, АСПО содержит также механические примеси, в частности, песок.

Таблица 1. Свойства образцов АСПО

Параметры	Объект	
	Восточно-Перевальное месторождение, Когалымнефтегаз, пласт А23	Як 3-7, скв 540 Сузун - Ванкор межпромыслового трубопровода
Асфальтены, %	4	0,6
Смолы, %	9	12
Парафины, %	27	41
Мехпримеси, %	1,4	5
Нефтяной остаток, %	59	41
Температура плавления АСПО, °С	53, 6	61
Температура плавления парафина, °С	54	63

Анализ показывает, что диэлькометрический метод, основанный на особенностях взаимодействия ВЧ ЭМП малой мощности с неоднородными средами, является информативным методом определения условий выпадения асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтях. С этой целью были проведены экспериментальные исследования тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ нефти с добавлением песка и парафина в зависимости от частоты электромагнитных колебаний в диапазоне 30 – 300 МГц и температуры в диапазоне 25 – 80 °С методом куметра (рис. 1 – 3).

Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ исследованных сред от частоты электромагнитных колебаний подчиняется закономерностям, характерным для полярных жидкостей. Так как в измерительной ячейке поддерживалась одинаковая масса, для нефти с песком $\operatorname{tg}\delta$ зависит от количества песка – чем больше масса песка, тем меньше $\operatorname{tg}\delta$ смеси.

Аппроксимируя данные, представленные на рисунке 3, можно установить температуру кристаллизации парафина по значению экстремума $\operatorname{tg}\delta$.

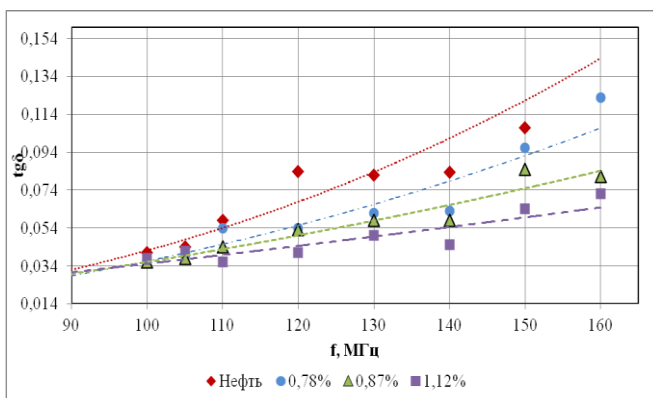


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь смесей нефти с песком

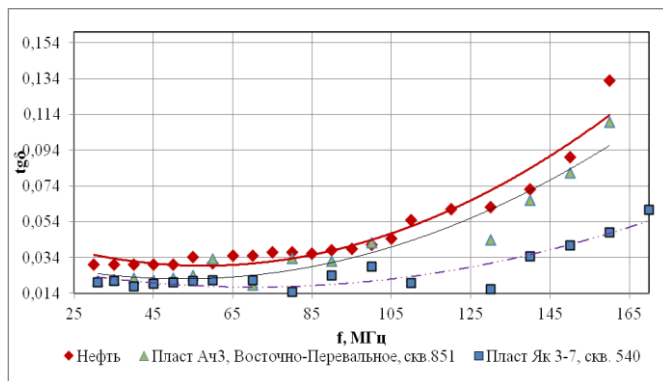


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь нефти и образцов АСПО от частоты электромагнитных колебаний

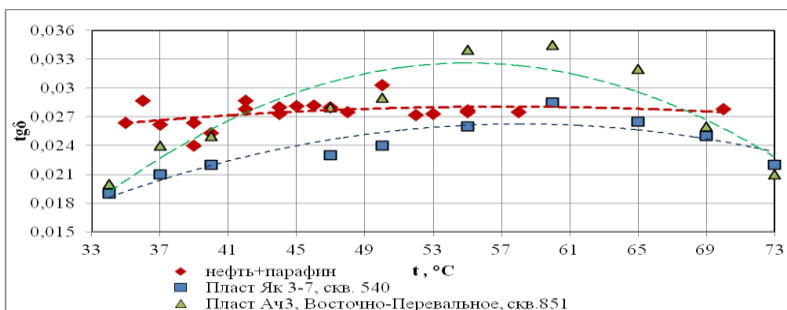


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь нефти с дополнительным содержанием парафина (АСПО) на частоте 35 МГц

Например, для нефти с добавлением парафина, равна $53 \pm 1 ^\circ\text{C}$, пласта Як 3-7 - $58 \pm 1 ^\circ\text{C}$, пласта Ач3 - $56 \pm 1 ^\circ\text{C}$. Более того, с ростом температуры увеличивается $\text{tg}\delta$ сред. Эту закономерность можно использовать для контроля роста кристаллов парафина (АСПО), а, следовательно, для контроля за образованием АСПО и предотвращения их образования.

Библиографический список

1. Турбаков М.С., Рябоконт Е.П. Совершенствование эффективности очистки нефтепроводов от отложений парафинов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – №17. – С.54 - 62. DOI:10.15593/2224-9923/2015.17.6.
2. Саяхов Ф.Л., Фатыхов М.А., Имашев Н.Ш. Способ электродепарафинизации скважин // Открытия. Изобретения. – 1987. – № 20. – А.с. 1314756 СССР.
3. Ахметов А.Т., Дьячук А.И., Кислицын А.А. и др. Способ ликвидации ледяных, газогидратных и парафиновых пробок в выкидных линиях скважин и трубопроводах // Открытия. Изобретения. – 1992. – № 3. – А. с. 1707190 СССР.
4. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н., Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. <http://www/ogbus.ru>.
5. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Сулейманов А.Т. Особенности состава и строения нефтяных отложений // Технология нефти и газа. – 2006. – № 6. – С. 19 - 24.

6. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Состав и структура асфальтосмоло-парафиновых отложений Татарстана // Технология нефти и газа. – 2006. – № 6. – С. 34 - 41.

Сведения об авторах

Фатыхов Ленарт Миннеханович, руководитель группы проектирования и мониторинга разработки Печорской группы месторождений филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» ПермНИПИнефть. E-mail: lenfort@inbox.ru.

Фатыхов Миннехан Абузарович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: fatykhovma@mail.ru.

Бакирова Динара Ильдаровна, магистрант кафедры общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: dilara.backirova@yandex.ru.

УДК 537.868.3+622.276

Фатыхов Л.М., Фатыхов М.А., Вдовкина А.С.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Исследованы особенности плавления асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных месторождений. Экспериментально установлено влияние на них электромагнитного поля.

Ключевые слова: отложения асфальтосмолопарафиновых веществ, исследование, температур, плавление, удельная теплота/

Fatykhov L.M., Fatykhov M.A., Vdovkina A.S.

RESEARCHES OF MELTING OF WAX DEPOSITION

Features of melting wax deposits of oil fields are investigated. Influence on them of the electromagnetic field is experimentally established.

Keywords: wax deposition, research, temperatures, melting, specific heat.

Как показывает мировая практика, процесс добычи, подготовки и транспорта нефти зачастую сопровождается образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на внутренней поверхности узлов нефтепромыслового оборудования, которая значительно снижает полезное сечение насосно-компрессорных труб

и нефтепроводов. Толщина и глубина образующихся отложений со временем увеличивается, что ведет к увеличению гидравлических сопротивлений при движении жидкостей или газожидкостных смесей, приводит к сбою в работе скважин, контрольно-измерительных приборов и трубопроводных систем сбора и транспорта нефти. Интенсивное образование АСПО может привести к полному перекрытию подъемных труб и кольцевых каналов в затрубном пространстве на определенных участках, что вызывает необходимость проведения подъемных ремонтов в целях депарафинизации скважин и нефтепроводов [1].

Результаты исследований, проведенных как в нашей стране, так и за рубежом, свидетельствуют о том, что одним из эффективных методов борьбы с АСПО, принципиально отличающимся от традиционных, является использование энергии высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей [2–4]. При этом наиболее значимым эффектом является нагрев, происходящий в результате перехода энергии электромагнитного излучения (ЭМ) во внутреннюю энергию среды в процессах её поляризации [5, 6]. Возможны также изменения агрегатного состояния сред - фазовые переходы первого рода [7– 9].

Целью настоящей работы является установление физических предпосылок, способствующих влиянию электромагнитного поля на удельную теплоту плавления поляризующейся среды, и особенности их изменения..

Известно, что фазовый переход жидкость – кристалл связан со значительным упорядочением расположения атомов, которые в кристалле образуют регулярную решетку. Степень беспорядка системы может быть описана величиной энтропии S . Согласно формуле Больцмана:

$$S = k \ln \Omega. \quad (1)$$

Беспорядок в системе связан с тепловым хаотическим движением молекул, поэтому сообщение системе некоторого количества тепла $d'Q$ должно сопровождаться увеличением энтропии dS . Здесь для определения количества тепла использован знак d' для того, чтобы подчеркнуть, что $d'Q$ не является приращением какой-либо функции. Увеличение беспорядка в системе, обусловленное сообщением тепла $d'Q$, будет тем меньше, чем

больше был начальный беспорядок в системе, характеризующейся температурой T .

Итак, изменение энтропии системы, которой сообщено бесконечно малое количество тепла $d'Q$, будет определяться соотношением:

$$dS = \frac{d'Q}{T}. \quad (2)$$

Если процесс перехода системы из одного состояния в другое является обратимым, то изменение энтропии определяется выражением:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}. \quad (3)$$

Для вычисления интеграла в (3) воспользуемся тем, что при кристаллизации температура T не меняется, $T = T_k = const$. Это позволит вынести ее за знак интеграла, тогда получаем:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T_k} \int_1^2 d'Q = \frac{Q}{T_k}, \quad (4)$$

где $Q = \lambda m$ – количество тепла, отданное окружающей среде в процессе кристаллизации. Таким образом,

$$\Delta S = \frac{\lambda m}{T_k}. \quad (5)$$

Отсюда следует, что

$$\lambda = \frac{T_k}{m} \Delta S. \quad (6)$$

Из данной формулы видно, что удельная теплота плавления данной массы вещества зависит от изменения энтропии при переходе из одного состояния в другое и температуры плавления.

Термодинамическими исследованиями [19] установлено, что в сверхвысокочастотном электромагнитном поле вида

$$\dot{E} = \dot{E}_0 \exp(i\omega t)$$

энтальпия изменяется в соответствии с выражением

$$S = S_m + \frac{1}{4\rho} \frac{\partial}{\partial T} \left[\varepsilon_0 \left(\varepsilon - \omega \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega} \right) \left(\dot{E} \cdot \dot{E}^* \right) \right]. \quad (7)$$

В силу формулы (7) следует ожидать, что изменение удельной теплоты плавления должно зависеть от плотности, частотно-температурных зависимостей диэлектрических проницаемостей жидкости и кристалла, амплитуды напряженности электрического поля и температуры плавления (кристаллизации).

АСПО не являются простой смесью асфальтенов, смол и парафинов, а представляет собой сложную структурированную систему с ярко выраженным ядром асфальтенов и сорбционно-сольватным слоем из нефтяных смол [11]. Асфальтосмолистые вещества представляют собой гетероциклические соединения сложного гибридного состояния, в состав которых входят азот, сера, кислород и металлы [12, 13]. В данной работе экспериментально исследуя образцы АСПО Восточно-Перевальное месторождение, Когалымнефтегаз, пласт А23 и Як 3-7, скв 540 Сузун -Ванкор межпромышленового трубопровода установлено, что удельные теплоты плавления их и чистого (осветительного) парафина существенно отличаются. Следуя работе [8], принятие в численных расчетах [14, 15] плавления АСПО данные для чистого парафина представляется некорректным.

Библиографический список

1. Турбаков М.С., Рябоконь Е.П. Совершенствование эффективности очистки нефтепроводов от отложений парафинов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – №17. – С.54 - 62. DOI:10.15593/2224-9923/2015.17.6.
2. Фатыхов М.А., Фатыхов Л.М. СВЧ электромагнитный метод плавления парафиновой пробки в разомкнутой коаксиальной системе // Инженерно-физический журнал. – 2015. – Т. 88. – № 3. – С. 697 - 702.
3. Абдуллина В.А., Фатыхов М.А. Электромагнитный способ плавления парафина в трубе // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. – 2012. – № 7. – С. 25 - 28.
4. Абдуллина В.А., Фатыхов М.А. Расплавление твердых отложений в трубопроводах движущимся источником электромагнитного поля // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012. – № 6. – С. 60 - 68.
5. Фатыхов М.А. Особенности нагрева и плавления парафина в коаксиальной трубе высокочастотным электромагнитным излучением // Теплофизика высоких температур. – 2002. – Т. 40. – № 5. – С. 802 - 813.
6. Саяхов Ф.Л., Фатыхов М.А., Смирнов Г.П. Некоторые задачи теплопроводности при электромагнитно-акустическом воздействии на

диэлектрики // Инженерно-физический журнал. – 1981. – Т. 52. – № 4. – С. 916 - 921.

7. Саяхов Ф.Л., Фатыхов М.А., Имашев Н.Ш. Способ электродепарафинизации скважин // Открытия. Изобретения. – 1987. – N 20. – А.с. 1314756 СССР.

8. Ахметов А.Т., Дьячук А.И., Кислицын А.А. и др. Способ ликвидации ледяных, газогидратных и парафиновых пробок в выкидных линиях скважин и трубопроводах // Открытия. Изобретения. – 1992. – № 3. – А. с. 1707190 СССР.

9. Фатыхов М.А., Багаутдинов Н.Я. Воздействие электромагнитного поля на процесс кристаллизации парафина //Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. - 2007. - № 1. - С. 93 - 97.

10 Фатыхов М.А., Багаутдинов Н.Я., Фатыхов Л.М. Предотвращение отложения парафина, солей и гидратов // Нефтепромысловое дело. - 2007. - № 7. - С. 48 - 51.

11. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н., Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – №1. <http://www/ogbus.ru>.

12. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Сулейманов А.Т. Особенности состава и строения нефтяных отложений // Технология нефти и газа. – 2006. – № 6. – С. 19 - 24.

13. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Состав и структура асфальтосмоло-парафиновых отложений Татарстана // Технология нефти и газа. – 2006. – № 6. – С. 34 - 41.

14. Балакирев В.А., Сотников Г.В., Ткач Ю.В., Яценко Т.Ю. Разрушение асфальто-парафинистых отложений в нефтяных трубопроводах движущимся источником высокочастотного электромагнитного излучения // ЖТФ. – 2001. – Т.41, - вып. 9. – С.1 - 8.

15. Балакирев В.А., Сотников Г.В., Ткач Ю.В., Яценко Т.Ю. Устранение парафиновых пробок в оборудовании нефтяных скважин и нефтяных трубопроводах высокочастотным электромагнитным излучением // Электромагнитные явления». – 2001. – Т.2, - №3 (7). – С. 380 - 401.

Сведения об авторах

Фатыхов Ленарт Миннеханович, руководитель группы проектирования и мониторинга разработки Печорской группы месторождений филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» ПермНИПИнефть. E-mail: lenfort@inbox.ru.

Фатыхов Миннехан Абузарович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: fatykhovma@mail.ru.

Вдовкина Алевтина Сергеевна, магистрант кафедры общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: alevtina-4@mail.ru.

УДК 537.868

Фатыхов М.А., Бадретдинова Р.Р.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
НЕДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР В СМЕКТИЧЕСКИХ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ В НАКЛОННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ПОЛЯХ**

Рассматривается образование недиссипативных структур в смектических жидких кристаллах в наклонных электрических полях. Вычисления проведены в программе Maple 15 методом линий. Результаты лишь подтверждают возможность управления процессами структурообразования с помощью процесса обработки, ограничивающих образец жидкого кристалла, подложек.

Ключевые слова: смектический жидкий кристалл, граничные условия, метод линий, численный эксперимент, подложка, дискретизация, вычислительный процесс.

Fatykhov M.A., Badretdinova R.R.

**MODELING OF THE PROCESS OF FORMATION OF
DISSIPATIVE STRUCTURES IN SMECTIC LIQUID CRYSTALS
IN INCLINED ELECTRIC FIELDS**

The formation of non-dissipative structures in smectic liquid crystals in inclined electric fields is considered. Calculations are carried out in the program Maple 15 by the method of lines. The results only confirm the possibility of controlling the processes of structure formation with the help of the processing process, limiting the sample of the liquid crystal, substrates

Keywords: smectic liquid crystal, boundary conditions, line method, numerical experiment, substrate, discretization, computational process

Рассмотрим тонкий слой смектического жидкого кристалла SmC* во внешнем электрическом поле, прикладываемом под углом α к слою смектика.

В рассматриваемом образце ЖК SmC* в геометрии «bookshelf» (рис. 1) электрическое поле \vec{E} приложено под углом α к нормали к плоскости смектических слоев. Вектор \vec{c} , представляющий

единичный вектор проекции директора \mathbf{n} описывается азимутальным углом ϕ , показанным на рис. 2.

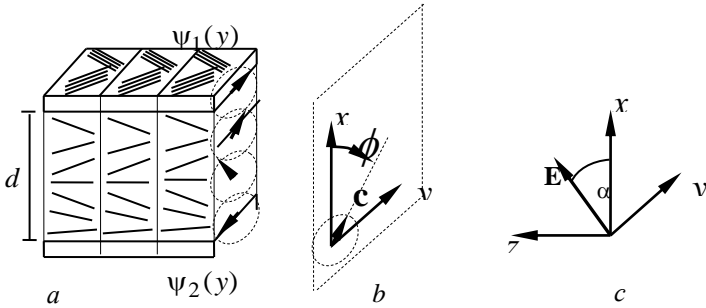


Рис. 1. Геометрия смектического ЖК во внешнем электрическом поле (a) – страйп-структуры на подложках; (b) ϕ - азимутальный угол; (c) α - угол приложения электрического поля к образцу

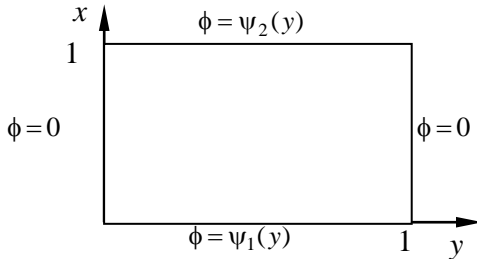


Рис. 2. Граничные условия, использованные для решения уравнения

Распределение директора по верхней и нижней границам вдоль оси Oy имеет периодический характер, вдоль оси Oz – направление единичного вектора \vec{a} .

В работе [1] было предложено динамическое уравнение в одноконстантном приближении, описывающее перераспределение поля директора СЖК во внешнем электрическом поле

Статическое уравнение принимает вид, анализ которого проведен в работе [1]:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \tilde{y}^2} = M_0 \cos \alpha \cos \phi + M_1 \sin 2\alpha \sin 2\theta \sin \phi +$$

$$+ 2M_1 \cos^2 \alpha \sin^2 \theta \sin 2\phi,$$
(1)

где $M_0 = \frac{P_0 E d^2}{B}$, $M_1 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2 d^2}{4B}$, $\tilde{x} = \frac{x}{d}$, $\tilde{y} = \frac{y}{d}$ (для удобства далее знак волны над переменными x и y будем опускать).

Граничные условия

$$\phi(0, y) = \psi_1(y), \quad \phi(1, y) = \psi_2(y), \quad \phi(x, 0) = 0, \quad \phi(x, 1) = 0. \quad (2)$$

Численное решение может быть найдено при дискретизации уравнения (1) внутри прямоугольной области $(N+2) \times (M+2)$

$$\frac{\partial^2 \phi(x, y)}{\partial x^2} \approx \frac{\phi_{m-1}^n - 2\phi_m^n + \phi_{m+1}^n}{(\Delta x)^2}, \quad \frac{\partial^2 \phi(x, y)}{\partial y^2} \approx \frac{\phi_m^{n-1} - 2\phi_m^n + \phi_m^{n+1}}{(\Delta y)^2}.$$

Разностное уравнение

$$\frac{\phi_{m-1}^n - 2\phi_m^n + \phi_{m+1}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{\phi_m^{n-1} - 2\phi_m^n + \phi_m^{n+1}}{(\Delta y)^2} =$$

$$= M_0 \cos \alpha \cos \phi_m^n + M_1 \sin 2\alpha \sin 2\theta \sin \phi_m^n +$$

$$+ 2M_1 \cos^2 \alpha \sin^2 \theta \sin 2\phi_m^n,$$

Граничные условия Дирихле примут следующий разностный вид

$$\phi_0^n = 0, \quad \phi_{M+1}^n = 0, \quad \phi_m^0 = \psi_1(y), \quad \phi_m^{N+1} = \psi_2(y) \quad \text{для } m = \overline{0, M+1},$$

$$n = \overline{0, N+1}.$$

В данной статье функции $\psi_1(y, \tau)$, $\psi_2(y, \tau)$ задаются следующим образом:

$$\psi_1(y, \tau) = \frac{\pi}{2} - \pi \cdot \text{He}(\sin q_1 y), \quad \psi_2(y, \tau) = -\frac{\pi}{2} + \pi \cdot \text{He}(\sin q_2 y), \quad (3)$$

$$\psi_1(y, \tau) = \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} \cdot \text{He}(\sin q_1 y), \quad \psi_2(y, \tau) = -\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} \cdot \text{He}(\sin q_2 y), \quad (4)$$

где функция Хевисайда доопределена в точке ноль $\text{He}(0) = 0$.

Расчеты проведены для следующих значений физических параметров системы: $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $B = 5 \cdot 10^{-12}$ Н, $\varepsilon_a = -2$, $P_0 = 80 \cdot 10^{-6}$ Кл/м, $d = 10^{-5}$ м, $\theta = 22.5^\circ$, $\alpha = 15^\circ$, $E_a = 5 \cdot 10^2$ В/м.

Вычисления проведены в программе Maple 15 методом линий [1]. Результаты, представленные на рис. 3, подтверждают возможность управления процессами структурообразования с помощью процесса обработки, ограничивающих образец жидкого кристалла, подложек.

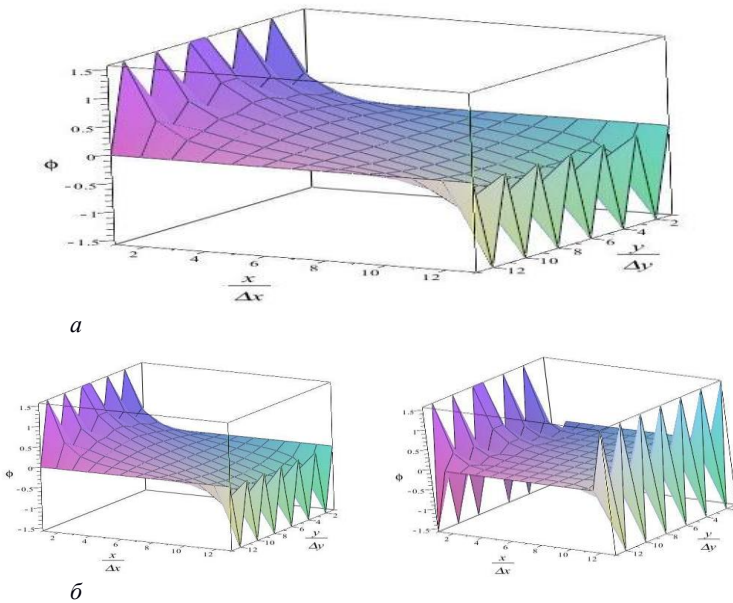


Рис. 3. Зависимость $\phi(x, y)$, рассчитанная для $\Psi_1(y, \tau)$, $\Psi_2(y, \tau)$ для случая (3) – б) и (4) – а)

При изучении интерес представляли периодические структуры на границах раздела и влияние их на распределение поля директора в объеме. Наблюдаемый в ходе численного эксперимента эффект переориентации поля директора в объеме образца жидкого кристалла под влиянием периодических структур, полученных на подложках, подтверждает достоверность результатов изложенных в [1]. Метод линий показал в данной работе свою эффективность, но в то же время

при увеличении количества узловых точек время счета и требуемые ресурсы при выполнении расчетов на персональных компьютерах довольно велики. Поэтому при достаточно малых периодах, используемых на подложках, возникает необходимость уменьшения длины шага дискретизации по осям. В этом случае вычислительный процесс целесообразно строить с привлечением распараллеливания, что позволит увеличить скорость счета.

Библиографический список

1. Кондратьев Д. В., Мигранов Н. Г. Континуальный подход в теории жидких кристаллов: монография – Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2013. – 164 с.

Сведения об авторах

Фатыхов Миннехан Абузарович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: fatykhovma@mail.ru.

Бадретдинова Рузиля Рустамовна, магистрант кафедры общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: ruzila.magadieva@yandex.ru.

УДК 537.868.3+622.276

Фатыхов М.А., Сатукова Н.М.

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Исследуется воздействие сверхвысокочастотного микроволнового электромагнитного поля на микроструктуру эмульсий оптическим методом. Приводятся результаты исследований, показывающие закономерность эволюции микроструктуры в зависимости от его типа и параметров электромагнитного поля.

Ключевые слова: эмульсия, сверхвысокочастотное электромагнитное поле, микроструктура.

Fatykhov M.A., Satukova N.M.

MICROSTRUCTURAL CHANGES OF EMULSIONS IN SUPERHIGH-FREQUENCY ELECTROMAGNETIC FIELDS

Impact of the microwave electromagnetic field on a microstructure of emulsions is investigated by an optical method. The results of researches showing regularity of evolution of a microstructure depending on his type and parameters of the electromagnetic field are given.

Keywords: emulsion, superhigh-frequency electromagnetic field, microstructure.

Среди процессов добычи, сбора и транспортирования товарной нефти нефтеперерабатывающим заводам существенное положение занимает подготовка нефти на нефтепромыслах. Содержание большого количества воды на этапе переработки ухудшает качество получаемого сырья, влияет на коррозию оборудования, увеличивает давление в перегоночных оборудованьях, что приводит к понижению их производительности. Поэтому, одной из главных задач, при проведении различных технологических операций в нефтегазовой промышленности, является разрушение водонефтяных эмульсий.

Разрушение нефтяных эмульсии способствует не только увеличению длительности работы установок, но и улучшению свойств нефти. Проблема разрушения водонефтяных эмульсий обусловлена необходимостью обезвоживания и обессоливания нефти. Для разрушения водонефтяных эмульсий используются различные методы. Кроме того, общепринятые методы разрушения водонефтяных эмульсии не всегда применимы по причине их технической неэффективности или экономической нецелесообразности. Для усовершенствования предложенных методик необходимо детальное изучение структуры водонефтяных эмульсии.

Водонефтяные эмульсии представляют собой гетерогенную смесь взаимно нерастворимых жидкостей. Мелкие глобулы, рассеянные в нефтяной среде окружены бронирующей оболочкой, толщина которых 50–100 нм. Эта оболочка препятствует слиянию капель, тем самым невозможно разрушение глобул обычными методами. На практике применяется метод разделения электрическим полем промышленной частоты. Если напряженность поля повышается до критического значения, возникает нежелательный процесс диспергирования капель, который затрудняет слияние глобул

и устойчивость эмульсии повышается. Это обуславливает совершенствование методов обработки и использование электромагнитных полей СВЧ области. В СВЧ диапазоне дисперсия обусловлена поляризацией молекул воды. Термо- и гидродинамические особенности разрушения эмульсий представлены в работе [1]. Настоящая работа акцентирована на правильный подбор температуры, при котором происходит эффективное разрушение водонефтяных эмульсий.

В работе [2] исследовано воздействие электромагнитных полей на микроструктуру водонефтяных эмульсий. Описывается лабораторный стенд для исследования воздействия электромагнитных полей на водонефтяные эмульсии. Приводятся результаты исследований, показывающие закономерность эволюции микроструктуры водонефтяных эмульсий в зависимости от параметров электромагнитного поля и диэлектрических свойств эмульсий, преимущественно от собственной частоты колебания полярных компонентов нефти. Под воздействием высокочастотного электромагнитного поля в структуре водонефтяной эмульсии образуются агрегаты капель в виде цепочек, вытянутых вдоль направления силовых линий электрического поля. Изучение воздействия СВЧ электромагнитного поля на микроструктуру эмульсии показало, что глобулы воды при воздействии СВЧ электромагнитного поля укрупняются и сливаются, образуя в конечном счете сплошную водную фазу, легко отделяемую от нефти. При воздействии СВЧ электромагнитного поля возникают также колебательные процессы, следствием которых является значительная периодическая деформация капель воды и разрушение их оболочек. Ранее проведенные экспериментальные исследования [3] также подтверждают физическую основу этих эффектов. В работе [4] установлено, с течением времени обработки эмульсии СВЧ излучением увеличиваются диаметры глобул воды из-за повышения скорости разрушения водонефтяной эмульсии в результате коалесценции капель. Дисперсность эмульсий в зависимости от среднего диаметра глобул воды уменьшается в электромагнитном поле по гиперболическому закону, а дисперсность и удельная поверхность дисперсной системы с повышением температуры эмульсии падает линейно.

Эффективное действие на процесс расслоения при воздействии СВЧ – полем оказывают пондеромоторные силы, а также

термический нагрев эмульсий. Именно за счет нагревания уменьшается прочность слоёв на поверхности глобул. Мощность, поглощаемая эмульсией, расходуется на разрушение слоёв эмульгатора и на нагрев самой эмульсии. Для разрушения слоя с увеличением площади поверхности раздела фаз или поверхностного натяжения слоя эмульгатора, затрачиваемую мощность необходимо увеличивать. По результатам исследования при наложении СВЧ поля практически полное осаждение глобул и выведение в чистом виде фаз происходит после 300-секундного воздействия и 30 минутного отстаивания. Наблюдение изменения структуры водонефтяных эмульсии позволяет дать количественную оценку плотности распределения капель и вычислить величины характеризующие систему, что требуется для прогнозирования использования этого метода для разрушения эмульсии.

Для получения изображений микроструктур эмульсии использовался микроскоп фирмы Carl Zeiss модель Axio Imager A2 с выполнением дифференцированных интерференционных контрастов камерой Axio Cam MRC. Для каждого образца получали несколько фотоснимков. По визуальному наблюдению фотоснимков можно прийти к выводу об изменении размеров глобул воды.

Сравнение визуального наблюдения с расчетными данными подтверждает результаты исследования.

Из рис. 1 видно, что при увеличении времени обработки СВЧ излучения увеличиваются диаметры глобул воды из-за увеличения скорости разрушения водонефтяной эмульсии в результате коалесценции капель.

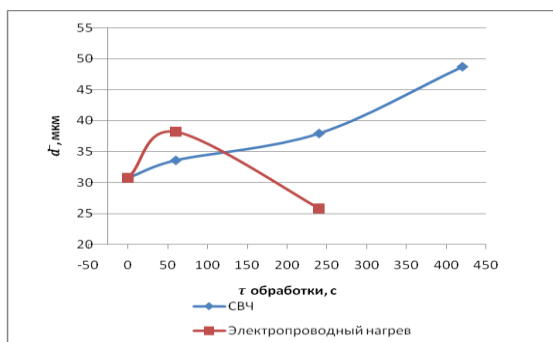


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра от времени обработки при СВЧ излучении и электропроводном нагреве

Дисперсность эмульсий в зависимости от среднего диаметра глобул воды уменьшается в электромагнитном поле по гиперболическому закону, а дисперсность и удельная поверхность дисперсной системы с повышением температуры эмульсии падает линейно.

Обобщая можно сделать вывод: в результате исследований 10% водонефтяной эмульсии было обнаружено время, при которых происходят значительные изменения структуры дисперсной фазы. В частности, значение среднего диаметра капель увеличивается за счет увеличения скорости разрушения, величина дисперсности и межфазной поверхности уменьшаются вместе с ростом глобул. При достижении эффективного времени воздействия рост прекращается.

Библиографический список

1. Sayakhov F.L., Fatykhov M.A., Imashev N. Sh. Interaction of Highly Stable Water-Oil Emulsion With Radio Frequency Electromagnetic Field // Heavy Crude and Tar Sands-Hydrocarbons For 21-st Century Proc-s 5-th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands v. 3 Recovery Processes Caracas, Venezuela. - 1991. – P. 507 - 513.
2. Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Муллаянов А.И., Мавлетов М.В., Благодичнов В.Н. Эволюция микроструктуры водонефтяных эмульсий в высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полях // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т.51. – №6. – С.952 - 955.
3. Fatykhov M.A. Separation of hydrocarbon fluid in high-frequency electromagnetic field // Электронная обработка материалов. –2002. – № 6. – С. 50 - 53.
4. Фатыхов М.А., Хамитова Л.А. Микроструктурные особенности водонефтяных эмульсий при сверхвысокочастотном излучении / Научные преобразования в эпоху глобализации: Сб. статей Международной научно-практической конференции. - 2016. – С. 23 - 27.

Сведения об авторах

Фатыхов Миннехан Абузарович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: fatykhovma@mail.ru.

Сатукова Наталья Маратовна Бакирова Динара Ильдаровна, магистрант кафедры общей и теоретической физики БГПУ им. М. Акмуллы. E-mail: anatalia.alieva@mail.ru.

УДК 538: 548

**Хайретдинов Д.Ф., Ягафарова З.А., Исмагилова А.Г.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ РСА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
СТРУКТУРЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

Приводятся результаты по исследованию некоторых порошкообразных поликристаллических лекарственных препаратов методами рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: поликристаллические порошки, лекарственные препараты, рентгеноструктурный анализ.

**Chairetdinov D.F., Yagafarova Z.A., Ismagilova A.G.
THE USE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS IN
DETERMINING THE STRUCTURE OF MEDICINAL
PREPARATIONS**

The results on the investigation of some powdered polycrystalline drugs by x-ray diffraction methods are presented.

Key words: polycrystalline powders, medicines, X-ray diffraction analysis.

В фармацевтике, как правило, после создания эффективного лекарственного препарата начинается работа по созданию его дешевых аналогов. Исследователи расширяют фармацевтический рынок, синтезируя различные варианты почти для каждого из ныне существующих патентованных препаратов и получая при этом огромное количество лекарств-аналогов. Зачастую происходит и брендинг, т.е. придумывание названия старым лекарствам. Поэтому можно считать, что большинство лекарств являются дженериками. Дженерик – это не оригинальный, более дешевый препарат, лекарство-аналог патентованных средств, стоимость которых высока, может быть, только из-за раскрученности бренда. И возникает вопрос: действительно ли эти аналоги идентичны, и какое лекарство приобрести – дорогое иностранное или дешевое отечественное?

Как правило, при назначении препаратов врачи выдвигают на первый план биоэквивалентность – степень подобия фармацевтически эквивалентного лекарственного средства по отношению к референтному препарату (обычно – дженерика к

оригинальному патентованному средству). Биоэквивалентность – это фармакокинетическая особенность: то есть всасывание препарата и получение определенной кривой концентрации в плазме. Но биоэквивалентность не означает напрямую того, что препарат будет эффективным, а означает лишь то, что он имеет концентрацию своего активного вещества в плазме крови такую же, как оригинальный препарат. Многое зависит от целей исследования, которых при этом хотят добиться. В первую очередь, это связано с формой выпуска лекарства. Например, есть препараты, для которых делают более замедленное освобождение вещества. Поэтому имеют значение и форма выпуска, и химический состав, и определенная концентрация вещества в плазме крови. Если копируется молекула зарубежного препарата, но при этом создается иная форма выпуска, например, с лучшими клиническими характеристиками, то можно и не сравнивать биоэквивалентность с исходным препаратом, так как при этом закладываются другие характеристики.

В настоящей работе были получены и сравнивались дифрактограммы порошкообразных кристаллических лекарственных препаратов и их аналогов. Рентгеноструктурный анализ, используемый в работе, является одним из точных методов сравнения фазового состава вещества. Эксперименты проводились на дифрактометре общего назначения ДРОН-4-07. К преимуществам метода относится его простота и использование для эксперимента небольшого количества образца. В работе сравнивались рентгенограммы лекарственных препаратов отечественного и зарубежного производства, имеющих в своем составе аналогичное действующее вещество, но отличающиеся по цене в несколько раз. Согласно инструкциям по применению действие этих препаратов на организм человека одинаковое. Были получены экспериментальные рентгенограммы для шести порошковых образцов: но-шпы и дротаверина, супрастина и лоратадина, панкреатина и пензитала. На рис. 1 представлены дифрактограммы для препаратов «но-шпа» и «дротаверин», на рис. 2 – для препаратов «супрастин» и «лоратадин».

Сравнение показывает, что рентгенограммы лекарств-аналогов и лекарств-оригиналов не сильно отличаются между собой. Из подобия рентгенограмм можно сделать два вывода: во-первых, наличие одного и того же действующего вещества в исследуемых образцах дает рефлексы на одних и тех же углах.

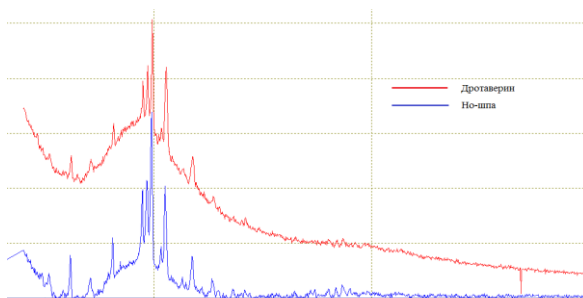


Рис. 1. Рентгенограммы препаратов «но-шпа» и «дротаверин»

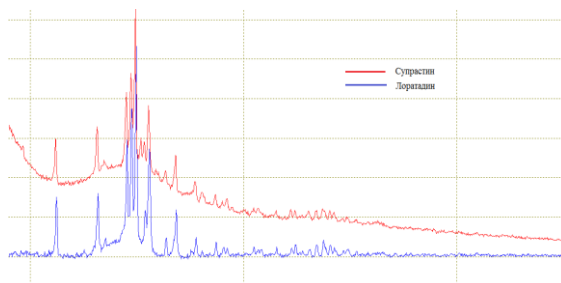


Рис. 2. Рентгенограммы препаратов «супрастин» и «лоратадин»

Но с другой стороны, как правило, действующее вещество занимает небольшой удельный вес (от 10-50% в зависимости от лекарства) в общей массе препарата. Можно также предположить, что за происхождение рефлексов могут отвечать и вспомогательные вещества, содержащиеся в лекарстве. Например, в исследованном нами препарате «лоратадин» в одной таблетке с общей массой 100 мг (активное вещество+вспомогательное вещество), только 10% является активным веществом. В таблетке «пензитал» с общей массой 400 мг 50% массы приходится на активное вещество. В одной таблетке «но-шпа» с общей массой 140 мг (активное вещество + вспомогательное вещество), 30% массы приходится на активное вещество. Поэтому для более точного установления содержания действующего вещества в лекарствах необходимы дальнейшие, например, химические спектральные методы исследования.

Библиографический список

1. Глушенко Н.Н. Фармацевтическая химия. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
2. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. – М.: ГИТТЛ, 1980. – 651 с.
3. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. – М.: ГИТТЛ, 1987. –518 с.

Сведения об авторах

Хайретдинов Данис Фанситович, студент СФ БашГУ Email: Zulfiya_Abdul@mail.ru.

Ягафарова Зульфия Абдулхаевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: Zulfiya_Abdul@mail.ru.

Исмагилова Алсу Галиевна, студент БГМУ.

Секция «Физика суперионных проводников»

УДК 538.9

Байзитов С.И., Ягафарова З.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДИХАЛЬКОГЕНДЕ ЦИРКОНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

Приводятся результаты по исследованию диселенида циркония интеркалированного серебром. Методами рентгеноструктурного анализа и нейтронографии рассчитаны структура исходной решетки-матрицы и интеркалированной фазы в зависимости от температуры. В диапазоне температур 300-850 К были проведены дериватографические исследования образца $Ag_{0.25}ZrSe_2$.

Ключевые слова: слоистые соединения, интеркалатные материалы, структура кристаллической решетки, термический анализ.

Bayzigitov S.I., Yagafarova Z.A.

INVESTIGATION OF PHASE TRANSITIONS IN ZIRCONIUM DICALCOGENIDE INTERCALATED BY SILVER

The results of the study of diselenide of zirconium intercalated with silver are presented. Using the methods of X-ray diffraction analysis and neutron diffraction, the structure of the initial lattice matrix and intercalated phase as a function of temperature was calculated. In the temperature range 300-850 K, derivational studies of the $Ag_{0.25}ZrSe_2$ sample were carried out.

Keywords: layered compounds, intercalation materials, crystal lattice structure, the thermal analysis.

Соединения на основе ZrX_2 ($X = S, Se, Te$) относятся к широкому классу слоистых дихалькогенидов переходного металла (СДПМ). Данные материалы являются весьма перспективными в качестве исходных решеток-матриц для интеркалирования и могут использоваться как электродные материалы новых поколений химических источников тока.

Одним из замечательных свойств дихалькогенов циркония является их способность кристаллизоваться в квазидвумерную структуру, состоящую из слоев, в которых подслои атомов переходного металла заключен между двумя подслоями атомов халькогена. Структуру СДПМ можно представить в виде набора структурных блоков – «сэндвичей» состоящих из слоя атомов переходного металла, заключенного между двумя слоями атомов халькогена.

Слабость сил, связывающих «сэндвичи», является, по-видимому, причиной легкости, с какой в пространстве между ними (в так называемую Ван-дер-Ваальсовскую щель) могут быть интеркалированы многие атомы, ионы или органические молекулы, являющиеся электронными донорами.

Электростатические силы между положительно заряженными слоями интеркаланта и отрицательно заряженными «сэндвичами» стабилизируют подобные слоистые структуры.

Характерной особенностью интеркалирования в СДПМ является его обратимость. Интеркалянты, попадая в решетку слоистого соединения, располагаются в Ван-дер-Ваальсовой щели. Установлено, что возможна интеркаляция СДПМ только объектами, являющимися электронными донорами. Это отличает СДПМ от других соединений, способных к интеркаляции, которые могут быть интеркалированы как донорными, так и акцепторными примесями [1].

Атомы переходного металла и атомы халькогена образуют плоские гексагональные решетки. Индексирование дифрактограмм интеркалированных составов показывает, что тригональная симметрия решетки $ZrSe_2$ при внедрении серебра в СДПМ сохраняется [2]. Параметры кристаллической решетки октаэдрически координированной $Ag_{0.25}ZrSe_2$, полученные после уточнения, оказались равными $a = 3.77(2) \text{ \AA}$ и $c = 6.12(4) \text{ \AA}$ и очень близкими значениям параметров исходной решетки-матрицы ($a = 3.77(6) \text{ \AA}$; $c = 6.14(7) \text{ \AA}$ для $ZrSe_2$). Среди возможных пространственных групп

для Ag_xZrSe_2 , была выбрана группа $P\bar{3}m1$, как и для ZrSe_2 . Были проведены нейтронографические исследования структуры интеркалированной фазы. Определены зависимости параметров ячейки $\text{Ag}_{0.25}\text{ZrSe}_2$ от температуры в интервале 300-700 К. Нейтронограммы, полученные при температурах 373К, 473К, 573К, 673К, индицируются в гексагональной сингонии.

Используя метод дифференциального термического анализа (ДТА) были дериватографические исследования (термический анализ) поликристаллических образцов Ag_xZrSe_2 ($x = 0,25$) (рис. 1). Метод ДТА обладает достаточно высокой чувствительностью, в эксперименте регистрируется изменение во времени разности температур dT между исследуемым образцом и образцом сравнения, не претерпевающим изменений в данном интервале температур.

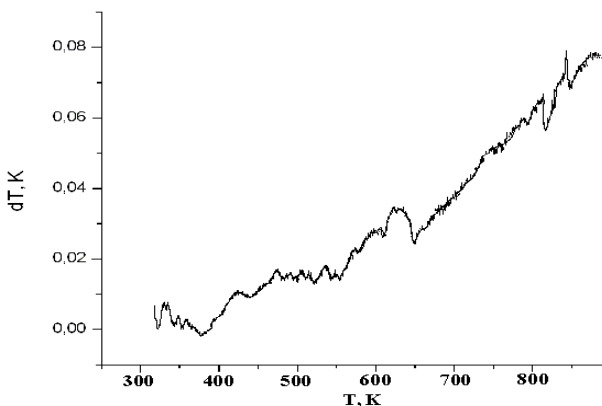


Рис. 1. Дериватограмма соединения $\text{Ag}_{0.25}\text{ZrSe}_2$

Исследования были осуществлены на дериватографе Q-1500. Согласно рис. 1 в интервале температур 550-650К на дериватограмме наблюдается аномалия зависимости ДТА-сигнала, соответствующая экзотермическому тепловому эффекту. При температурах 350-400К и 800-850К также наблюдаются аномалии зависимости сигнала ДТА – минимумы на кривой зависимости, соответствующие эндотермическому эффекту. Согласно структурным исследованиям в диапазоне температур 600-670К наблюдается уменьшение параметров решетки. Можно предположить, что скачкообразное изменение параметров и соответственно объема элементарной ячейки

обуславливается фазовым переходом, который в данном случае может быть связан с перестройкой ионов серебра в кристаллической решетке.

Библиографический список

1. Рао Н.Р., Гопалакршнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск.: Наука, 1990. –520 с.
2. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н. Структура интеркалатного соединения $\text{Ag}_{0.25}\text{ZrSe}_2$ // Известия Академии Наук. Серия физическая. - 2009. –Т.73. - № 3. – С.444-445.

Сведения об авторах

Байзитов Сынбулат Ильгамович, студент СФ БашГУ.

Ягафарова Зульфия Абдулхаевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ. Email: Zulfiya_Abdul@mail.ru.

УДК 538.9

**Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В.,
Нигматуллина Г.Р.**

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ CU₂SE И AG₂TE

В данной статье представлены результаты исследования динамики решетки суперионных соединений Cu_2Se и теоретический расчет фононного спектра Ag_2Te . Приведен сравнительный анализ экспериментально полученных данных с теоретическими расчетами для данных соединений.

Ключевые слова: динамика решетки, суперионные проводники, метод неупругого рассеяния нейтронов, теллурид серебра, селенид меди.

**Bikkulova N.N., Kurbangulov A.R., Cygankova L.V.,
Nigmatullina G.R.**

LATTICE DYNAMICS OF THE SUPERIONIC CONDUCTORS CU₂SE AND AG₂TE

This article presents the results of studies of lattice dynamics of Cu_2Se superionic compounds and a theoretical calculation of the Ag_2Te

phonon spectrum. The comparative analysis of experimentally obtained data with theoretical calculations for these connections is provided.

Keywords: lattice dynamics, superionic conductors, inelastic neutron scattering method, silver telluride, copper selenide.

Использование метода неупругого рассеяния медленных нейтронов, для изучения динамики решетки суперионных проводников, открывает новые возможности комплексного исследования условий, способствующих образованию суперионного состояния и определения характера связей между различными элементами решетки. Данный метод позволяет получить экспериментальные данные о структуре, динамике ионной решетки, механизме проводимости.

Эксперименты проводились на двойном времяпролетном спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ, который расположен на одном из нейтронных пучков импульсного быстрого реактора ИБР-2 в Лаборатории Нейтронной Физики им. И.М. Франка ОИЯИ, (г. Дубна).

Порошкообразные образцы весом около 65 грамм, при комнатной температуре, помещались в контейнеры из алюминиевой фольги размером $3 \times 70 \times 110$ мм³. Образцы устанавливались в геометрии на отражение с углом 60° к пучку падающих нейтронов.

Анализируя полученные спектры неупругого рассеяния нейтронов, можно сказать, что зависимость спектров от угла рассеяния, в каждой группе детекторов $2\theta_1$ и $2\theta_2$, незначительна.

Спектры суммировались по пяти углам рассеяния для каждой группы детекторов, с целью улучшения статистической точности. Пики, наблюдаемые для углов рассеяния $2\theta_1$ в спектрах Cu_2Se и $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ при $\varepsilon \approx 3 - 4$ мэВ согласуется с данными приведенными в работах Сакумы [1, 2] в которой низкочастотные моды связывались с локализованными бездисперсионными колебаниями меди. Интенсивность этих пиков значительно выше рассеяния от акустических и оптических мод.

Обобщенная плотность фононных состояний для несуперионной фазы Cu_2Se . Низкочастотная часть спектра в основном сохраняет свой вид, её можно связать с колебаниями в подвижной подсистеме катионов меди. В высокочастотной части спектра – 20-30 мэВ, наблюдаются некоторые изменения.

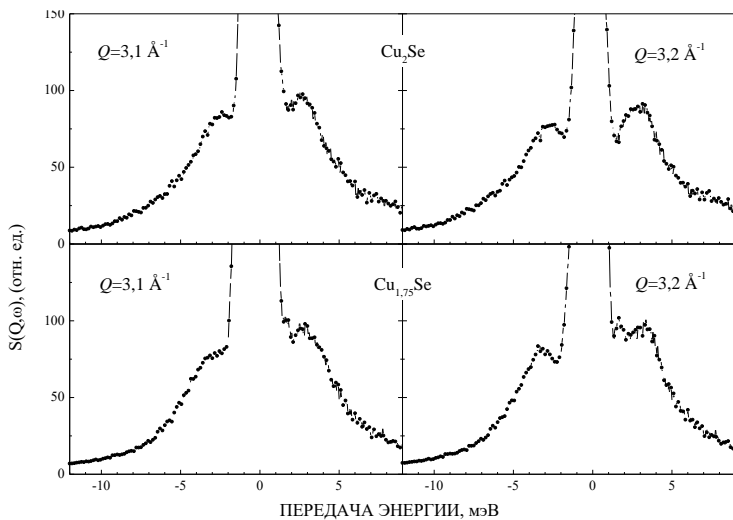


Рис. 1. Динамический структурный фактор для Cu_2Se и $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ при комнатной температуре

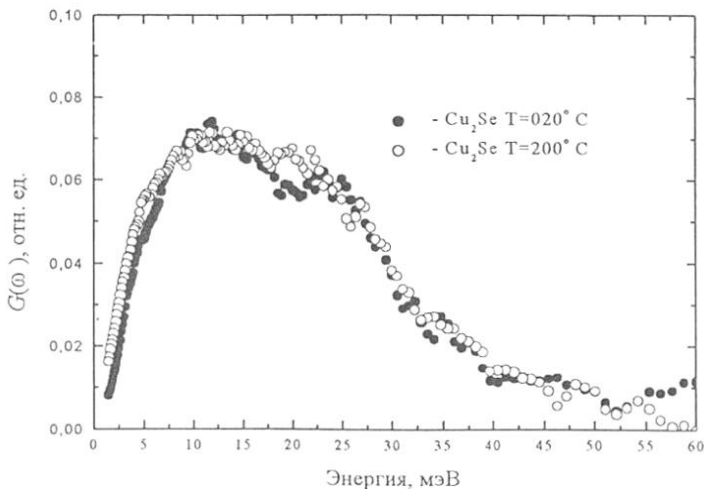


Рис. 2. Плотность фоновных состояний в низкотемпературной ($T = 20^\circ\text{C}$) и высокотемпературной ($T = 200^\circ\text{C}$) фазах. Спектры $G(\omega)$ нормированы на единицу по площади в интервале энергий 0 – 30 мэВ.

Из теоретически рассчитанных и экспериментально полученных кривых дисперсии фононов Cu_2Se можно видеть, что низкоэнергетические акустические ветви в фононном спектре соответствуют энергии ≈ 5 мэВ, что несколько отличается от экспериментальных данных 3.5 – 4мэВ.

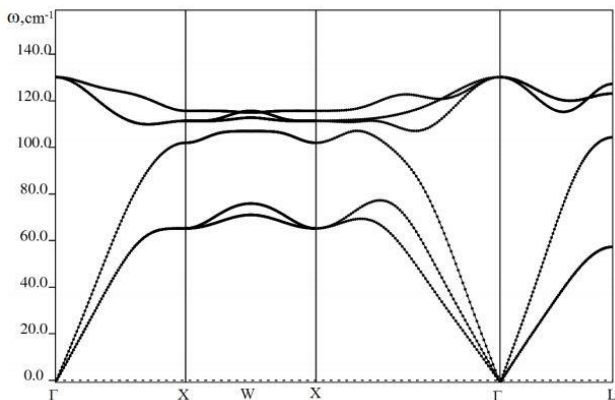


Рис. 3. Кривые дисперсии фононов в Cu_2Se

Статья подготовлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-32-00675 «Компьютерный дизайн структуры нанокристаллического состояния, модельные расчеты зонной структуры и динамики решетки селенида меди и теллурида серебра».

Библиографический список

1. Sakuma T., Shibata K. Low-Energy Excitation in $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ // J. Phys.Society of Japan. – 1989. - vol. 58. - № 9. - P. 3061 - 3064.
2. Sakuma T., Aoyama T., Takahashi H., Shimojo Y., Morii Y. Diffuse neutron scattering from the superionic phase of Cu_2Se . // J.Physica B. - 1995. - Vol.213-214. - P.399 – 401.
3. Quantum-ESPRESSO: <http://www.quantum-espresso.org>.

Сведения об авторах

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

Курбангулов Азат Рифкатович, старший преподаватель СФ БашГУ. Email: azatkurbanstr@mail.ru.

Цыганкова Ляйсан Валиуллиновна, старший преподаватель СФ БашГУ.
Email: bickulova@mail.ru.

Нигматуллина Гульназ Рамазановна, аспирант кафедры общей физики
БашГУ. Email: 0109gulnazik@mail.ru.

УДК 539.261

**Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В.,
Нигматуллина Г.Р.**

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$**

В работе приведены результаты рентгеноструктурного анализа твердого раствора $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ и расчет кристаллической структуры данного соединения по методу Ритвельда с помощью программы Fullprof при комнатной температуре. Твердый раствор $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ получен методом прямого спекания, рентгеноструктурные исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07.

Ключевые слова: твердые растворы, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, нестехиометрический состав, теллурид меди.

**Bikkulova N.N., Kurbangulov A.R., Tsygankova L.V.,
Nigmatullina G.R.**

X-RAY ANALYSIS OF THE $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ SOLID SOLUTION

The results of X-ray diffraction analysis of the $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ solid solution and the calculation of the crystal structure of this compound by the Rietveld method with the help of the Fullprof program at room temperature are presented. The solid solution $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ was obtained by the direct sintering method, X-ray diffraction studies were carried out using the DRON-4-07 X-ray diffractometer.

Keywords: solid solutions, X-ray diffraction analysis, crystal structure, non-stoichiometric composition, copper telluride.

Одним из направлений исследований в современной физике конденсированного состояния является получение новых перспективных соединений, которые могут быть использованы при

создании приборов твердотельной электроники в сочетании с традиционными материалами (металлами, полупроводниками, диэлектриками). Наименее изученными являются суперионные проводники со смешанным ионно-электронным характером проводимости, т.е. материалы, в которых высокая ионная проводимость проявляется на фоне преимущественной или сравнимой электронной проводимости – так называемые смешанные проводники [1, 3].

В работе [2] был проведен качественный рентгенофазовый анализ для образцов составов Cu_2Te , $\text{Cu}_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,6}\text{Ag}_{0,4}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,2}\text{Ag}_{0,8}\text{Te}$, AgCuTe , $\text{Ag}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Te}$, $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Te}$, $\text{Ag}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Te}$, $\text{Ag}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Te}$, Ag_2Te при различных температурах.

Согласно приведенным в работе [2] результатам соединение $\text{Cu}_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{Te}$ в интервале температур 423 - 748 К представляет собой твердый раствор на основе гексагонального Cu_2Te . Выше температуры 748 К имеется твердый раствор на основе ГЦК модификации Cu_2Te , однако для комнатной температуры данные о кристаллической структуре отсутствуют.

В данной работе приводятся результаты рентгеноструктурного исследования твердого раствора $\text{Ag}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{Te}$ при температуре 300 К. Рентгенофазовый анализ образца проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ –излучения. Размеры частиц синтезированного порошка составляли 10-120 мкм. На рисунке 1 представлена рентгенограмма образца $\text{Ag}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{Te}$.

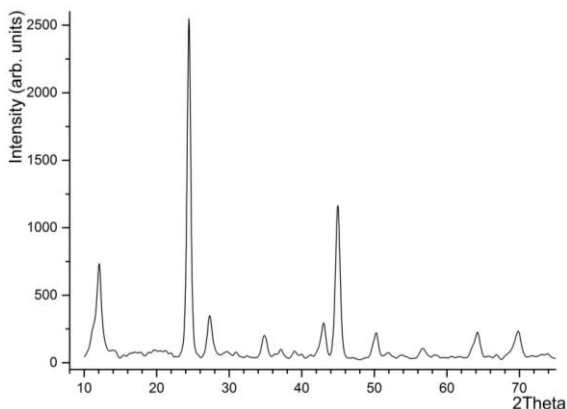


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Ag}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{Te}$ при комнатной температуре

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образец $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ представляет собой смесь фаз теллурида меди $Cu_{1.81}Te$ и теллурида серебра Ag_2Te . В дальнейшем, для более детального описания данной системы, предстоит уточнить параметры и тип кристаллической решетки с использованием программы для полнопрофильного анализа Fullproff.

Библиографический список

1. Березин В.М., Вяткин Г.П.. Суперионные полупроводниковые халькогениды. Челябинск: Изд. Ю.УрГУ, 2001. - 135 с.
2. Биккулова, Н.Н. Кристаллическая структура, динамика решетки и ионный перенос в суперионных проводниках на основе халькогенидов меди и серебра: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Биккулова Нурия Нагимьяновна. - Уфа, 2005. – 347 с.
3. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения A_2^{IV} . М.: Металлургия, 1980. - 132 с.

Сведения об авторах

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

Курбангулов Азат Рифкатович, старший преподаватель СФ БашГУ. Email: azatkurbanstr@mail.ru.

Цыганкова Ляйсан Валиулловна, старший преподаватель СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

Нигматуллина Гульназ Рамазановна, аспирант кафедры общей физики БашГУ. Email: 0109gulnazik@mail.ru.

УДК 544.635

**Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В.,
Нигматуллина Г.Р.**

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕРМО-ЭДС ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$

В работе представлены результаты исследований электронной термоэдс твердого раствора $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ в интервале температур 298–748 К. Образцы для измерений получены методом порошкового холодного прессования. Электронная термоэдс состава $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ определялась стандартным четырехзондовым методом.

Ключевые слова: твердые растворы, четырехзондовый метод, электронная термоэдс, нестехиометрический состав.

**Bikkulova N.N., Kurbangulov A.R., Tsygankova L.V.,
Nigmatullina G.R.**

**ELECTRONIC THERMO-ELECTROMOTIVE FORCE OF SOLID
SOLUTION $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$**

The results of studies of the electronic thermopower $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ solid solution in the temperature range of 298-748 K. The samples for measurement were obtained by cold pressing powder. The electronic thermopower of $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ was determined by the standard four-probe method.

Keywords: solid solutions, four-probe method, electronic thermopower, non-stoichiometric composition.

В данной работе изучалось влияние внедрения серебра на термоэлектрические свойства теллурида меди в интервале температур 298–748 К. Исходными материалами для получения твердого раствора служили теллур (марки ХЧ), медь и серебро чистотой 99.999%.

Синтез проводили прямым спеканием [1] соответствующих компонентов при температуре 730К в пирексовых ампулах, вакуумированных до 10^{-5} Па. Затем полученная шихта растиралась в агатовой ступке и гомогенизировалась при температуре 673К. Образцы для измерений электронной проводимости были получены методом порошкового холодного прессования в форме параллелепипеда с размерами $3.1 \times 3.3 \times 20$ мм. Электронная термо-эдс составов $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$, $Ag_{0.2}Cu_{1.8}Te$ определялась стандартным четырехзондовым методом [3].

На рисунке 1 представлен график температурной зависимости электронной термо-эдс твердых растворов $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ и $Ag_{0.2}Cu_{1.8}Te$ в сравнении с теллуридом меди $Cu_{1.96}Te$ [2, 4].

Согласно работе [4] основными носителями заряда в соединении $Cu_{1.96}Te$ являются дырки. По сравнению с теллуридом меди $Cu_{1.96}Te$ величина электронной термо-эдс при замещении атомов меди серебром уменьшается. Наблюдаемые аномалии на графике зависимости $\alpha = f(T)$ для составов $Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te$ и $Ag_{0.2}Cu_{1.8}Te$ в области температур 430-550 К могут быть результатом фазовых переходов.

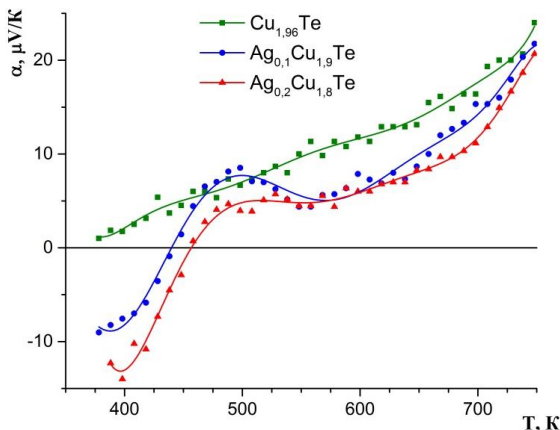


Рис.1. Температурные зависимости электронной термо-эдс для составов $\text{Cu}_{1.96}\text{Te}$, $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Te}$ и $\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$

Библиографический список

1. Биккулова, Н.Н. Кристаллическая структура, динамика решетки и ионный перенос в суперионных проводниках на основе халькогенидов меди и серебра: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Биккулова Нурия Нагимьяновна. - Уфа, 2005. – 347 с.
2. Биккулова Н.Н., Акманова Г.Р., Нигматуллина Г.Р., Курбангулов А.Р., Биккулова Л.В. Кристаллическая структура и электрофизические свойства суперионного проводника $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ // Современная математика и ее приложения Материалы Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор С.А. Мустафина. - 2017. - С. 185 - 190.
3. Павлов Л.П. методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учебник для вузов. – М.: Высш. шк. - 1987. - 239 с.
4. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р. Электрофизические свойства и фазовые переходы в суперионном проводнике нестехиометрического состава $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ // Труды XVI Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-16, Ростов-на-Дону, г. Туапсе, 7-12 сентября 2013 г. Выпуск 16. Т.2.: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН. - 2013. - С. 183 – 187.

Сведения об авторах

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

Курбангулов Азат Рифкатович, старший преподаватель СФ БашГУ. Email: azatkurbanstr@mail.ru.

Цыганкова Ляйсан Валиуллиовна, старший преподаватель СФ БашГУ.
Email: bickulova@mail.ru.

Нигматуллина Гульназ Рамазановна, аспирант кафедры общей физики
БашГУ. Email: 0109gulnazik@mail.ru.

УДК 544.623

**Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р., Цыганкова Л.В.,
Нигматуллина Г.Р.**

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА
Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te**

В работе представлены результаты исследований электронной проводимости твердого раствора Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te в интервале температур 298–748 К. Образцы для измерений получены методом порошкового холодного прессования. Электронная проводимость состава Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te определялась стандартным четырехзондовым методом.

Ключевые слова: твердые растворы, четырехзондовый метод, электропроводность, нестехиометрический состав.

**Bikkulova N.N., Kurbangulov A.R., Tsygankova L.V.,
Nigmatullina G.R.**

**ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te
SOLID SOLUTION**

The paper presents the results of studies of the electronic conductivity of a solid solution Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te in the temperature range 298–748 K. Samples for measurements were obtained by powder cold pressing. The electronic conductivity of the composition Ag_{0.1}Cu_{1.9}Te was determined by the standard four-probe method.

Keywords: solid solutions, four-probe method, electrical conductivity, non-stoichiometric composition.

В данной работе изучалось влияние внедрения серебра на электрофизические свойства теллурида меди в интервале температур 298–748 К. Исходными материалами для получения твердого раствора служили теллур (марки ХЧ), медь и серебро чистотой 99.999%.

Синтез проводили прямым спеканием соответствующих компонентов при температуре 730К в пирексовых ампулах, вакуумированных до 10^{-5} Па. Затем полученная шихта растиралась в агатовой ступке и гомогенизировалась при температуре 673К. Образцы для измерений электронной проводимости были получены методом порошкового холодного прессования в форме параллелепипеда с размерами $3.1 \times 3.3 \times 20$ мм. Электронная проводимость составов $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Te}$, $\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ определялась стандартным четырехзондовым методом [2].

На рисунке 1 представлен график температурной зависимости удельной электропроводности твердых растворов $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Te}$ и $\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ в сравнении с теллуридом меди $\text{Cu}_{1.96}\text{Te}$ [3].

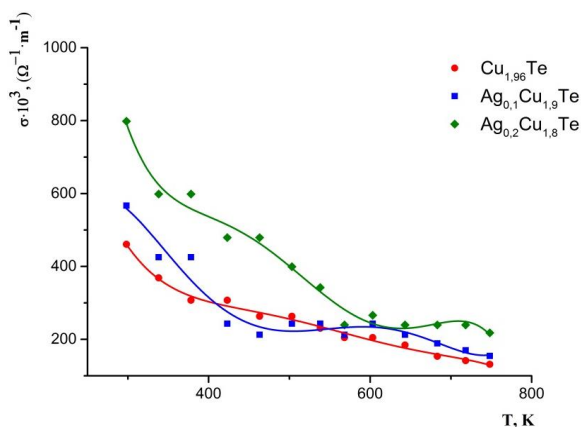


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности для составов $\text{Cu}_{1.96}\text{Te}$, $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Te}$ и $\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$

Исходя из графика, можно сделать выводы о том, что с увеличением содержания серебра и уменьшения количества меди в соединении величина электронной проводимости повышается, а по кривой зависимости всем соединениям характерным является металлический тип проводимости [1, 3]. Аномалии зависимости электропроводности для состава $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Te}$ в области температур 430 - 600 К могут быть связаны с фазовыми переходами в образце.

Библиографический список

1. Биккулова Н.Н., Акманова Г.Р., Нигматуллина Г.Р., Курбангулов А.Р., Биккулова Л.В. Кристаллическая структура и электрофизические

свойства суперионного проводника $Cu_{1,85}Te$ // Современная математика и ее приложения Материалы Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор С.А. Мустафина. - 2017. - С. 185 - 190.

2. Павлов Л.П. методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учебник для вузов. – М.: Высш. шк., 1987. - 239 с.

3. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р. Электрофизические свойства и фазовые переходы в суперионном проводнике нестехиометрического состава $Cu_{2-\delta}Te$ // Труды XVI Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-16, Ростов-на-Дону, г. Туапсе, 7-12 сентября 2013 г. Выпуск 16. Т.2.: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН. -2013. - С. 183 – 187.

Сведения об авторах

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

Курбангулов Азат Рифкатович, старший преподаватель СФ БашГУ. Email: azatkurbanstr@mail.ru.

Цыганкова Ляйсан Валиулловна, старший преподаватель СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

Нигматуллина Гульназ Рамазановна, аспирант кафедры общей физики БашГУ. Email: 0109gulnazik@mail.ru.

УДК 539.2

Дудник Е.А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, РОСТА И МИГРАЦИИ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ КАК ЕДИНОЙ СИСТЕМЫ

Схема основных механизмов фазовых переходов типа порядок-беспорядок в интерметаллиде представлена на примере самоорганизации антифазных границ в интерметаллидах.

Ключевые слова: фазовый переход, антифазные границы, структурные домены.

Dudnik E.A.

MODELING OF EDUCATION, GROWTH AND MIGRATION OF SUPERSTRUCTURAL DEFECTS AS A SINGLE SYSTEM

A scheme of the main mechanisms of phase transitions of the order-disorder type in an intermetallide presented using the example of self-organization of antiphase boundaries in intermetallides.

Keywords: phase transition, antiphase boundaries, structural domains.

Введение. Исследование явления упорядочения, как частного случая структурно-фазового перехода, связано с эволюцией сверхструктурных превращений, с формированием доменов, областей со своей сверхструктурой.

В сплавах степень упорядоченности определяется значениями ближнего порядка, соответствующего локальному распределению атомов, и дальнего порядка – распределению атомов по всему кристаллу, реализующихся в процессе фазового перехода порядок-беспорядок [1 – 3].

В бинарном упорядоченном сплаве организация фазового перехода порядок-беспорядок заключается в формировании геометрии структурных дефектов, представляющих собой взаимодействующие атомные механизмы структурно-фазовых превращений в их иерархической соподчиненности.

Целью работы является выявление в процессе структурно-фазовых превращений общих закономерностей формирования сверхструктурного упорядочения в сплаве, основанных на саморганизации структурных дефектов как единой системы.

Под атомными механизмами понимаются структурно-фазовые превращения, в результате которых образуется дефектная структура либо фаза со своим порядком.

К структурным превращениям относятся механизмы формирования геометрии дефектной структуры, для взаимодействия механизмов и эволюции дефектной структуры используются соответствующие структурные механизмы миграции. Структурные превращения описывают локальные изменения структуры, механизмы таких превращений связаны с самообразованием, миграцией точечных дефектов и их комплексов на микромасштабном уровне.

Методика проведения эксперимента. Исследования факторов изменения фазовой структуры проводились с помощью серии компьютерных экспериментов методом Монте-Карло и методом молекулярной динамики в работах [4 – 5], затем результаты

сравнивались с данными других авторов. В качестве объекта исследования были выбраны модельные упорядочивающиеся сплавы состава Ni_3Al , Cu_3Au .

На различных масштабных уровнях были выявлены атомные механизмы структурно-фазовых превращений. На микроуровне исследовалось влияние точечных и планарных дефектов на структурно-фазовые превращения в упорядочивающихся сплавах в зависимости от температуры, проводился анализ энергетических характеристик и геометрии структурных дефектов в процессе упорядочения и разупорядочения [6-8]. На мезоуровне исследовалось поведение антифазных границ, самоорганизация доменов, кластеров (неупорядоченных областей) как сверхструктурных превращений.

Схема компьютерного эксперимента. В качестве модельного сплава взят Ni_3Al . Атомы расположены в узлах гексагональной ГЦК решетки, упакованной атомными плоскостями, соответствующими плоскостям $\{111\}$ сверхструктуры $L1_2$. Размер расчетного блока $24 \times 24 \times 24$ атома, накладываются периодические граничные условия. Случайным образом с условием сохранения стехиометрии вводится 1% вакансий. В качестве исходных конфигураций проводимого эксперимента выбрана конфигурация со сверхструктурным дефектом упаковки.

Методом молекулярной динамики проводилась термоактивация при температурах 1200К, 1600К и 2000К, затем в течение 20пс с последующим 20пс медленным охлаждением до 0К, шаг расчета 0,01пс. Исследовались структурно-фазовые превращения вблизи сверхструктурного дефекта упаковки, в зависимости от температуры.

Результаты и их обсуждение

Из наблюдений следует, что вакансии сегрегируют на границы дефектов упаковки, при относительно высоких температурах вакансии собираются в более крупные структуры, состоящие из межузельных атомов и структурных вакансий (рис. 1).

Выявлена схема механизма сверхструктурных превращений антифазных дефектов в зависимости от температуры. При низких температурах атомные механизмы подчинены стремлению системы к сохранению порядка и минимума энергии, что соответствует плоской форме дефектов, при высоких температурах работают механизмы геометрического равновесия и дефект преобразуется в округлую равноосную форму, с понижением температуры происходит обратное преобразование.

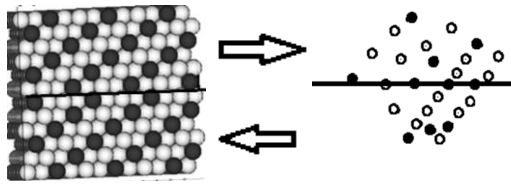


Рис. 1. Схема превращения сверхструктурного дефекта упаковки после термоактивации до $T = 1600\text{K}$ и охлаждения кристалла в дефект подобный облаку Коттрелла

Основные атомные механизмы формирования доменной структуры со своим сверхструктурным порядком на различных масштабных уровнях тесно взаимосвязаны, в зависимости от иерархического соподчинения один механизм доминирует над другим.

Основным признаком создания ступенек иерархии соподчинения структурных механизмов формирования упорядоченной фазы может служить энергия образования дефекта. Поскольку каждой определенной конфигурации, например, заданной температуре, соответствует определенное число дефектов. Если внешние условия не изменяются, то при изменении числа дефектов, которые могут флуктуировать, взаимодействовать, мигрировать или аннигилировать, в сумме будет сохраняться некоторое равновесное значение энергии образования этих дефектов.

К первичным механизмам относятся 0-мерные дефекты, вакансии и межузельный атом являются парой, также два замещенных дефекта образуют пару, которые самоорганизуются под действием законов геометрического равновесия, принципов суперпозиции Кюри.

Следующую, вторую ступеньку иерархии структурных механизмов составляют 1-мерные дефекты, дислокации. Дефекты этой ступени можно рассматривать как расположенные в линейку 0-мерные дефекты. В результате миграции вакансии 0-мерного дефекта образуется пара 1-мерных дефектов.

Третью ступень структурных механизмов составляют 3-мерные дефекты, поры, зерна, межузельные скопления атомов, которые также можно представить как объединение дефектов, стоящих на более низких ступенях иерархии механизмов структурных и сверхструктурных превращений.

Очевидно, что элементы дефектных структур объединяются в процессе упорядочения, когда это энергетически выгодно, так как, например, энергия образования дефектов одиночных вакансий больше, чем энергия образования дивакансии или тривакансии. Процесс взаимопревращений идет вверх по иерархическим ступенькам при упорядочении, при разупорядочении - вниз.

Выводы. Формирование сверхструктурного порядка определяется эволюцией дефектной структуры. Структурно-фазовые превращения не изменяют порядок в кристалле спонтанно и хаотично, все структурные изменения подчинены общим закономерностям иерархической соподчиненности структурных и сверхструктурных механизмов. Атомные структурные и сверхструктурные механизмы дефектной системы можно рассматривать как единое целое, они находятся в состоянии энергетического равновесия и могут за счет структурных превращений изменять размерность геометрических дефектов строго в соответствии с иерархической лестницей.

Библиографический список

1. Иверонова В.И., Кашнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. - 253с.
2. Старенченко С.В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. Закономерности термического фазового перехода порядок – беспорядок в сплавах со сверхструктурами L12, L12(M), L12(MM),D1a. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. - 268с.
3. Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Кулагина В.В. Влияние точечных и планарных дефектов на структурно-фазовые превращения в предпереходной слабоустойчивой области металлических систем / Под общ. ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд-во НТЛ, 2014. - 488с.
4. Дудник Е.А., Полетаев Г.М, Андрухова О.В. и др. Моделирование процесса разупорядочения сплавов стехиометрического состава A3B, A2B, AB сверхструктуры тонкой пленки // Изв. вузов. Физика. – 2002. - т.44. - № 8(приложение), - С.37 - 46.
5. Дудник Е.А., Старостенков М.Д. Компьютерное моделирование структурно-энергетических превращений в двумерном кристалле: монография.- Барнаул: Изд-во Алт.ун-та, 2005. - 233с. ISBN 5-7904-0460-X.
6. Дудник Е.А., Старостенков М.Д. Динамическое взаимодействие между точечными парами дефектов замещения в тонкой пленке A3B сверхструктуры L12 // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2003. - №6, - С.33 - 34.

7. Дудник Е.А., Старостенков М.Д., Дудник В.Г. Механизмы миграции дивакансионных комплексов в двумерном кристалле Ni₃Al // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. - вып. 16. - С.6 - 10.

8. Дудник Е.А. Исследование механизмов миграции дефектов вакансионного типа в двумерном упорядоченном сплаве Ni₃Al // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. - том 69. - № 7 - С. 977 - 980.

Сведения об авторах

Дудник Евгения Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики РИИ АлтГТУ. Email: evgdudnik@yandex.ru.

УДК 539.2

Дудник Е.А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДОМЕННО-ГРАНИЧНОГО УПРОЧНЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВБЛИЗИ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК

В настоящей работе представлена динамика формирования неоднородностей на антифазных границах, разделяющих домены трубчатой и кубической формы. Рассчитаны структурно-энергетические характеристики интерметаллида Ni₃Al в зависимости от температуры.

Ключевые слова: фазовые переходы порядок-беспорядок, метод Монте-Карло, свободная энергия, дальний порядок.

Dudnik E.A.

MODELING OF THE PROCESS OF DOMAIN BORDER SIMULATION IN SOLID SOLUTIONS NEAR THE SUPERSTRUCTURAL DEFECTS AT THE TEMPERATURE BELOW TEMPERATURE OF THE PHASE TRANSITION OF ORDER-DISPUTES

In this paper, the dynamics of the formation of inhomogeneities at antiphase boundaries separating the tubular and cubic forms are presented. The structural-energy characteristics of the intermetallide Ni₃Al are calculated as a function of temperature.

Keywords: order-disorder phase transitions, Monte Carlo method, free energy, long-range order.

Одним из перспективных направлений исследования является получение конструкционных материалов с оптимальными прочностными свойствами, потому что механические и другие свойства материалов связаны со структурными дефектами кристаллической решетки [1, 2]. В результате сверхструктурных фазовых превращений формируется структура доменов, определяющая их свойства. Структурный домен представляет упорядоченную область кристалла, сдвинутую или повернутую относительно основной матрицы. Если рассматривать твердые растворы, в которых возможны фазовые переходы порядок-беспорядок, то движущей силой структурных превращений для установления баланса между упорядоченной и разупорядоченной фазами является формирование структурных доменов, содержащих упорядоченную фазу. Одной из причин самоупрочнения твердых растворов при термоактивировании является наличие антифазных границ, препятствующих движению дислокаций.

В качестве основных объектов исследования в настоящей работе выбран интерметаллид Ni_3Al , состоящий из доменов, разделенных антифазными границами. В интерметаллидах возможны структурно-фазовые переходы при малых изменениях внешних параметров, интерметаллиды обладают высокотемпературными механическими свойствами, в определенном интервале температур такие сплавы самоупрочняются.

Применение методов компьютерного моделирования на атомном уровне позволяет лучше понять закономерности физических процессов, связанные со структурно-фазовыми переходами в интерметаллидах [3, 4]. С помощью компьютерного эксперимента проведено многоуровневое исследование: на микромасштабном уровне изучения механизмов структурных превращений антифазных границ; и на мезомасштабном уровне изучены формирования упорядоченной и разупорядоченной фаз.

Целью данной статьи является исследование влияния формы доменной структуры, разделенной антифазными границами, на фазовый переход порядок-беспорядок в процессе термоактивации интерметаллида.

Методика проведения эксперимента

Для исследования структурно-фазового перехода в интерметаллидах с антифазными доменами был проведен компьютерный эксперимент с использованием модели частиц методом Монте-Карло [5].

Атомы Ni_3Al размещены в ГЦК решетке в соответствии со сверхструктурой $L1_2$. Размер кристалла составляет: $36 \times 36 \times 36$ атомных ячеек, на границы блока накладываются периодические граничные условия [6]. Межатомные взаимодействия задавались с ТВ – потенциала. Параметр решетки равен $3,54 \text{ \AA}$, получен в результате релаксации кристалла при $T = 0 \text{ К}$, хорошо коррелирует с экспериментальными данными.

Для активизации процесса диффузии в кристалл случайным образом вводилась концентрация вакансий равная $5,35 \cdot 10^{-6}$. Состояние сплава изменялось в дискретные моменты времени, за одну итерацию принимался один акт самодиффузии, соответствующий перескоку атома в вакантный узел. При каждой итерации рассчитывалась вероятность перескока на место вакансии атома, находящегося в первом соседстве к вакантному узлу атома i . Вероятность перескока атома на место вакансии:

$$P_i = A^{-1} e^{\frac{(E_{\min} + (E_n^i - E_k^i))}{kT}}, \quad (1)$$

где E_n^i – энергия атома в начальном положении, E_k^i – энергия того же атома после перескока на место вакансии, $E_{\min} = \min_i (E_n^i - E_k^i)$, k – постоянная Больцмана, T – температура, A – нормировочный множитель, $1 \leq i \leq M$, M – количество соседей на первой координационной сфере.

Для количественной оценки степени упорядоченности сплава используются следующие величины: параметр ближнего и дальнего порядка, энтропия и свободная энергия [4].

Дальний порядок h – упорядоченность во взаимном расположении атомов во всем кристалле:

$$h = p - k, \quad (2)$$

где p – доля правильно стоящих атомов одного сорта, k – доля неправильно стоящих атомов одного сорта. В разупорядоченном сплаве $h \rightarrow 0$, в упорядоченном $h = 1$, доля правильно стоящих атомов больше в упорядоченном кристалле.

Равновесное состояние кристалла будут определяться минимумом свободной энергии:

$$F = E - ST, \quad (3)$$

где S – конфигурационная часть энтропии:

$$S = -\frac{N}{4}k \left[\left(C_{Al} + \frac{3h}{4} \right) \ln \left(C_{Al} + \frac{3h}{4} \right) + \left(C_{Ni} - \frac{3h}{4} \right) \ln \left(C_{Ni} - \frac{3h}{4} \right) + 3 \left(C_{Al} + \frac{h}{4} \right) \ln \left(C_{Al} + \frac{h}{4} \right) + 3 \left(C_{Al} - \frac{h}{4} \right) \ln \left(C_{Al} - \frac{h}{4} \right) \right]. \quad (4)$$

Компьютерное моделирование процесса упорядочения атомов в интерметаллиде проводилось со следующими начальными конфигурациями: идеального кристалла, кристалла с трубчонным расположением антифазных доменов (прямоугольной формы) и равноосному расположению (кубической формы).

Эксперимент заключается в постепенном нагреве кристаллов от 300К до 1450К. Длительность эксперимента составляла $1,25 \cdot 10^9$ итераций. В процессе проведения экспериментов анализировалась доменная структура кристаллов, рассчитывались параметр дальнего порядка, свободная энергия и энтропия.

Результаты и их обсуждение

При нагревании до $T = 600$ К кристалла Ni_3Al с трубчатymi и равноосными формами антифазных доменов первая неупорядоченная фаза образуется вблизи антифазных границ (рис. 1).

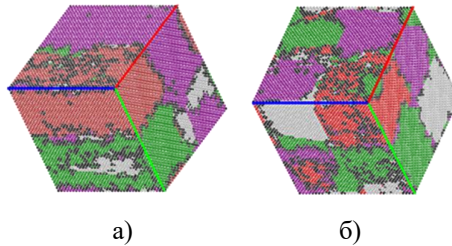


Рис. 1. Вид кристалла с трубчатыми (а) и равноосными (б) доменами при $T = 600$ К. Неупорядоченная фаза выделена черным цветом

С повышением температуры в кристалле с равноосной формой дольше сохраняется упорядоченная фаза, чем в кристалле с трубчатой формой (рис. 2). Снижение значения параметра дальнего порядка наблюдается при $T = 1200$ К, при $T = 1400$ К наблюдается

фазовый переход порядок-беспорядок, интерметаллид полностью переходит в разупорядоченное состояние. Свободная энергия имеет минимум до температуры 1300 К в кристалле с антифазными границами и 1400 К в идеальном кристалле.

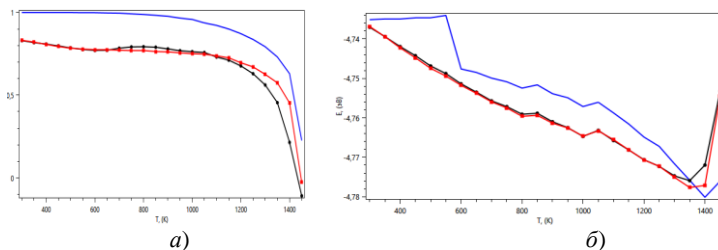


Рис. 2. Изменения дальнего порядка (а) и свободной энергии (б) в зависимости от температуры. Синяя линия – в идеальном кристалле, черная и красная линии кристалл с трубчатой и равноосной формой доменов

В идеальном кристалле значение свободной энергии меняется скачкообразно, по сравнению с кристаллом с антифазными границами, вблизи которых образуется неупорядоченная фаза, сглаживается напряжение в кристалле. Отметим, что значение минимума свободной энергии ниже в случае с кубической формой доменов, чем в кристалле с трубчатыми формами. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Антифазные границы являются метастабильными дефектами, имеют низкую энергию образования дефектов, существуют в определенном интервале температур и являются атомным механизмом структурно-фазовых переходов в балансе упорядоченной и неупорядоченной фаз.

Домены трубчатой формы имеют меньшую площадь антифазных границ по сравнению с доменами равноосной формы, и меньшую возможность образования неоднородностей на доменных границах, которые препятствуют прохождению дислокаций и самоупрочняются.

Библиографический список

1. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. - 2009. - Т. 179. - №4. - С. 337 - 358.
2. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. - 174с.

3. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике: Пер. с англ./ Под ред. С.А. Ахманова. - М.: Наука, 1990. - 176 с.

4. Дудник Е.А. Атомные механизмы формирования структурных особенностей в сплавах со сверхструктурой L12: монография – Барнаул: Изд.АлтГТУ, 2015. -247с. ISBN 978-5-9906075-7-6.

5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. Phys. Rev. B 48. – 1993. - p. 22 - 33.

6. Дудник Е.А. Исследование механизмов миграции дефектов вакансионного типа в двумерном упорядоченном сплаве Ni3Al // Известия РАН. Серия физическая. - 2005, - том 69, - № 7, - С. 977 - 980.

Сведения об авторах

Дудник Евгения Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики РИИ АлтГТУ. Email:evgdudnik@yandex.ru.

УДК 538.911, 539.2

Дудник Е.А., Биккулова Н.Н.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПЕРЕВРАЩЕНИЙ В СЕЛЕНИДЕ МЕДИ

В работе приведено описание объекта исследования и рассчитаны структурно-энергетические характеристики кристалла и модуль всестороннего сжатия и растяжения.

Ключевые слова: структура селенида меди, конфигурационная энергия, модуль всестороннего сжатия/растяжения.

Dudnik E.A., Bikkylova N.N.

MODELING OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN COPPER SELENIDE

In this paper, the object of study of copper selenide is described and the structural-energy characteristics and the modulus of the all-round compression / stretching are calculated.

Keywords: structure of copper selenide, the configuration energy, the modulus of all-round compression / stretching.

В настоящее время проведение компьютерного эксперимента при исследовании свойств металлов является актуальным.

Моделирование физических процессов позволяет визуализировать процессы, происходящие на микроуровне. В данной работе рассматривается процедура подготовки к проведению компьютерного эксперимента моделирования процесса структурной перестройки атомов методом Монте-Карло в зависимости от температуры, состава фаз. Для проведения предварительной работы нужно описать структуру исследуемого объекта, рассчитать структурно-энергетические характеристики.

Целью данной работы является для селенида меди, рассчитать конфигурационную энергию с учетом электронной плотности, упругие модули кристалла Cu_2Se для подготовки к проведения компьютерного эксперимента процесса структурных превращений методом Монте-Карло.

В качестве объекта исследования выбран селенид меди, который используется для изготовления солнечных элементов [2, 3]. Тонкие пленки Cu_2Se существуют в нескольких кристаллографических модификациях, и свойства определяются их составом. Согласно экспериментальным данным существует низкотемпературная модификация.

Кристаллическая структура Cu_2Se относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$. Решетка Бравэ – гранецентрированная, сингония – кубическая. Ионы Se^{2-} занимают вершины и центры граней кубической ячейки (рис. 1).

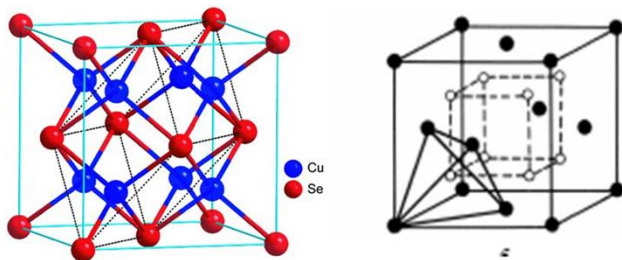


Рис. 1. Кристаллическая структура Cu_2Se

Ионы Cu^+ находятся в аналогичных позициях, занимая все тетраэдрические пустоты в решетке, образованной Se^{2-} . Координаты атомов: $\text{Se} - \{(0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2)\}$, $\text{Cu} - \{(1/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 3/4); (1/4, 1/4, 3/4); (1/4, 3/4, 1/4); (3/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4)\}$.

Каждый Cu^+ окружен четырьмя Se^{2-} , расположенными по вершинам правильного тетраэдра; в свою очередь, каждый Se^{2-} находится внутри координационной сферы из восьми Cu^+ , образующих куб. Для Cu по Se к.ч. = 4, а для Se по Cu к.ч. = 8.

Расчет энергии кристаллической структуры выполнен при использовании ЕАМ-потенциала межатомного взаимодействия. В методе погруженного атома полная энергия металла представляется двумя вкладами. Первый вклад определяет энергию погружения выделенного атома в электронную плотность, создаваемую суперпозицией всех остальных атомов в области расположения выделенного атома, и отражает многочастичные эффекты. Вторым вкладом является сумма парных потенциалов, описывающих отталкивание двух экранированных ионов. В итоге, полная энергия металла представляется выражением:

$$E = \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j=1}}^N \Phi_{kl}(r_{ij}),$$

где $\Phi_{kl}(r_{ij})$ - функция для описания взаимодействия экранированных i -го и j -го ионов в среде с металлической проводимостью, расположенных на расстоянии r_{ij} , $F_i(\rho_i)$ - энергия погружения атома, как функция локальной плотности [1].

Для расчета структурно-энергетических характеристик необходимо посчитать число атомов, находящихся в идеальной кристаллической структуре на равных расстояниях по координационным сферам (к.с.) относительно атомов селена и меди (таблица 1).

Таблица 1. Упаковка координационных сфер по числу атомов

№ к.с.	k	a=5,855	Se		Cu		Всего
		r=k·a	Se-Se	Se-Cu	Cu-Se	Cu-Cu	
1	0,433	2,535		8	4		12
2	0,500	2,928				6	6
3	0,707	4,140	12			12	24
4	0,829	4,855		24	12		36
5	0,866	5,070				8	8
6	1,000	5,855	6			6	12
7	1,090	6,380		24	12		36
8	1,118	6,546				24	24

Расчет проведен для кристаллической структуры размером $4 \times 4 \times 4$ элементарной ячейки Cu_2Se , на границ расчетного блока накладывались периодические граничные условия. Всего число атомов в кристаллической структуре 768, в том числе атом селена 256 и атомов меди 512, параметр решетки 5,855 Å. В результате расчета энергия кристаллической структуры на один атом Cu_2Se $E = 4.173$ эВ, по результатам расчета других авторов $E = 3.4$ эВ [1].

Затем проведен расчет упругих модулей. Модуль всестороннего сжатия/растяжения [4]:

$$B = \frac{a_0^2}{9 \cdot V_0} \frac{d^2 E}{da^2},$$

где V – локальный объем i -го атома $V_i = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot a_i^3$, a_0 – параметр решетки в идеальной кристаллической структуре. Производная второго порядка энергии структуры рассчитывалась численными методами по пяти точкам:

$$\Delta 2 E = (-f(x-2 \cdot h) + 16 \cdot f(x-h) - 30 \cdot f(x) + 16 \cdot f(x+h) - f(x+2 \cdot h)) / (12 \cdot h^3).$$

В результате проведенных вычислений, значение упругого модуля всестороннего сжатия/растяжения равно 81.1 GPa, что дает хорошее согласия с экспериментальными данными 85.0 GPa, полученных авторами [1].

Полученные результаты можно использовать для моделирования превращений кристаллической структуры.

Библиографический список

1. Булат Л.П., Иванов А.А., Освенский В.Б., Пшеная-Суверин Д.А., Сорокин А.И. Исследование теплопроводности Cu_2Se с учетом влияния подвижных ионов меди // Физика твердого тела. – 2017. – том 59. – вып. 10. – С. 2071 - 2076.
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. с сокращениями. - М.: Мир, 1986. - 435 с.
3. Kim H., Ballikaya S., Chi H., Ahn J.-P., Ahn K., Uher C., Ctirad U., Kaviani M. Ultralow thermal conductivity of b-Cu₂Se by atomic fluidity and structure distortion // Acta Materialia 86 (2015) 247–253. англ. с сокращениями. - М.: Мир, 1986. - 435 с.
4. Rafii-Tabar H., Sutton A.P. Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys // Philosophical Magazine Letters. – 1991. - V.63. - №4. - pp. 217 - 224.

Сведения об авторах

Дудник Евгения Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики РИИ АлтГТУ. Email: evgdudnik@yandex.ru.

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. Email: bickulova@mail.ru.

УДК 539.2

**Дудник Е.А., Фаизова С.Н., Биккулова Н.Н., Аксенов Д.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСНЫХ
СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ МЕДЬ-ЦИРКОНИЙ**

В работе приведено описание объекта исследования и рассчитаны структурно-энергетические характеристики равновесных твердых растворов системы CuZr.

Ключевые слова: система медь-цирконий, энергетические характеристики, параметр ближнего порядка, дальнего порядка, моделирование.

**Dudnik E.A., Faizova S.N., Bikkylova N.N., Aksenov D.A.
MODELLING EQUILIBRIUM STATES DIAGRAMS OF THE
COPPER –ZIRCONIUM SYSTEM**

The paper gives a description of the object of investigation and calculates the structural and energy characteristics of equilibrium solid solutions of the CuZr system.

Keywords: copper-zirconium system, energy characteristics, short-range order parameter, long-range order, modeling

Исследование свойств материалов с использованием компьютерного моделирования становится все более актуальным. При формировании свойств в дисперсионно-упрочняющих сплавах, к которым относятся и хромоциркониевые бронзы, важную роль играют интерметаллидные частицы вторых фаз, которые являются сложными композициями атомов меди, хрома и циркония [1-3]. На разных этапах обработки сплавов такого класса с этими частицами

происходят различные фазовые превращения. Для того, чтобы понять роль этих превращений, необходимо оценить структурно-энергетические характеристики, определяющие особенности взаимодействия атомов либо при формировании частиц, либо при их растворении.

Численное моделирование процессов, происходящих с частицами, основано на описании взаимодействия атомов в твердых растворах. Это взаимодействие носит преимущественно короткодействующий характер, поскольку в рамках данной модели существенным считается только взаимодействие между ближайшими соседями [4, 5].

Данная работа посвящена обсуждению взаимодействия выбранных компонент - Cu и Zr - в упорядоченных структурах с распределением атомов в соответствии со сверхструктурой $L1_2$ и со сверхструктурой $L1_0$. Для выбранных систем проводятся расчеты конфигурационной энергии с учетом электронной плотности и параметров дальнего и ближнего порядков, которые могут быть использованы для анализа стационарных состояний и, как следствие, построения равновесной диаграммы [6].

Исследуются равновесные структуры композиций Cu-Zr: Cu_3Zr , CuZr, $CuZr_3$.

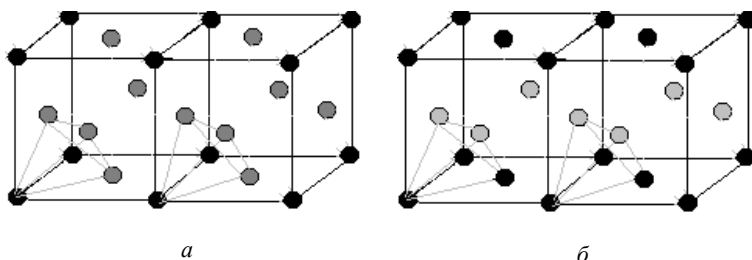


Рис. 1. Распределение атомов в соответствии со сверхструктурой $L1_2$ (а) и со сверхструктурой $L1_0$ (б). В вершинах тетраэдра находятся атомы, составляющие элементарную ячейку

При использовании метода имитационного моделирования исследования факторов, влияющих на структурную трансформацию решетки, в качестве основных объектов изучены интерметаллидные сплавы трехмерной кубической ГЦК решетки со сверхструктурой $L1_2$ состава A_3B . Дополнительно для сравнения рассмотрена модель

тетрагональной ГЦТ решетки со сверхструктурой $L1_0$ состава АВ. Элементарные кристаллические решетки представлены на рис. 1.

Радиус i -той координационной сферы равен $r_i = a_0 \sqrt{\frac{i}{2}}$, где a_0

– параметр решетки. Для сравнения с целью выявления роли фактора тетрагональности приводятся некоторые характеристики сплава состава АВ, в упорядоченном состоянии имеющем ГЦТ решетку с упаковкой компонент, соответствующей сверхструктуре $L1_0$. На рис. 2 представлены физические модели ГЦК решетки сплавов состава АВЗ со сверхструктурой $L1_2$ и ГЦТ решетки состава АВ со сверхструктурой $L1_0$.

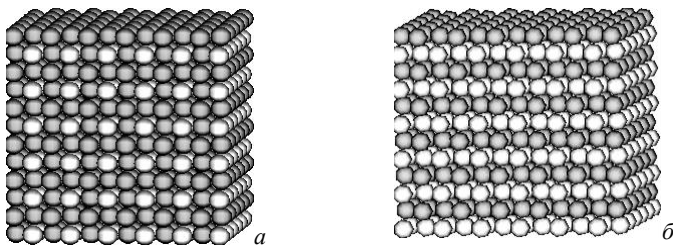


Рис. 2. Модель упорядоченного сплава составов АВЗ и АВ, кубической ГЦК решетки со сверхструктурой $L1_2$ (а) и со сверхструктурой $L1_0$ (б). Темным цветом обозначены атомы сорта А, светлым – атомы сорта В

Расчет энергии кристаллической структуры выполнен при использовании ЕАМ-потенциала межатомного взаимодействия [7]. В методе погруженного атома полная энергия металла представляется двумя вкладками. Первый вклад определяет энергию погружения выделенного атома в электронную плотность, создаваемую суперпозицией всех остальных атомов в области расположения выделенного атома, и отражает многочастичные эффекты. Вторым вкладом является сумма парных потенциалов, описывающих отталкивание двух экранированных ионов. В итоге, полная энергия металла представляется выражением:

$$E = \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j=1}}^N \Phi_{kl}(r_{ij}),$$

где $\Phi_{kl}(r_{ij})$ - функция для описания взаимодействия экранированных i -го и j -го ионов в среде с металлической проводимостью, расположенных на расстоянии r_{ij} , $F_i(\rho_i)$ - энергия погружения атома, как функция локальной плотности [1].

Расчет проведен для кристаллической структуры размером $12 \times 12 \times 12$ элементарной ячейки системы Cu-Zn, на границы расчетного блока накладывались периодические граничные условия. Полученные в результате моделирования результаты энергий кристаллической структуры на один атом системы Cu - Zr хорошо коррелируют с результатами других авторов (табл. 11).

Таблица 2. Результаты расчета структурно-энергетических характеристик системы Cu-Zr

Сплавы	Эксперимент[3, 7]		Моделирование	
	a(Å)	E(эВ)	a(Å)	E(эВ)
Cu ₃ Zr (ГЦК)	3.925	- 4.12-	3.9534	- 4.4924
Cu-Zr(B1)	3.252	- 5.06	4.118	- 5.058
CuZr ₃ (ГЦК)	4.30	- 5.6	4.255	- 5.602

Для расчета структурного состояния системы использовались параметры ближнего и дальнего порядков. Ближний порядок - упорядоченное размещение атомов относительно друг друга в ближайших координационных сферах:

$$\sigma = 1 - S/(N \cdot Ca \cdot Cb \cdot Ns),$$

где S - число связей разнородных атомов, N - общее количество атомов в кристалле, Ca - концентрация атомов A в кристалле, Cb - концентрация атомов B в кристалле, Ns - количество мест в i -той координационной сфере. В сплаве с ростом температуры ближний порядок меняет знак с отрицательного значения на положительный $\sigma > 0$, в упорядоченном состоянии отрицательный и равен $\sigma = - 0,333$.

Дальний порядок - упорядоченность во взаимном расположении, которая повторяется на неограниченно больших расстояниях:

$$h = p - k,$$

где p - доля правильно стоящих атомов одного сорта, k - доля неправильно стоящих атомов одного сорта. В разупорядоченном сплаве $h \rightarrow 0$, в упорядоченном состоянии $h = 1$.

Полученные результаты можно использовать для построения фазовой диаграммы равновесных состояний структуры.

Библиографический список

1. Фаизов И.А., Рааб Г.И., Фаизова С.Н., Аксенов Д.А. и др. Растворение частиц вторых фаз сплава системы Cu-Cr-Zr в условиях равноканального углового прессования // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Физика. – 2016. - Т.21. - №3. - С. 1387 - 1391.
2. Фаизов И.А., Рааб Г.И., Фаизова С.Н., Зарипов Н.Г., Аксенов Д.А. // Роль фазовых превращений в эволюцию дисперсных частиц в хромовых бронзах при равноканальном угловом прессовании // Письма о материалах. – 2016. - Т.6. - №2. - С. 132 - 137.
3. Khandpekar M. M., Shrivastava A., Gowtam D. S., Mohape M., Deshmukh V. P. Prediction of glass forming ability in Cu_xZr_{1-x} alloys using molecular dynamics // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2015. - 6 (5). - p. 650 - 660.
4. Дудник Е.А. Атомные механизмы формирования структурных особенностей в сплавах со сверхструктурой L12 : монография – Барнаул: Изд.АлтГТУ, 2015. - 247с. ISBN 978-5-9906075-7-6.
5. Wang J., Hodgson P. D., Zhang J., Yan W., Yang C. Effects of quenching rate on amorphous structures of $Cu_{46}Zr_{54}$ metallic glass // *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 4601 – 4606.
6. Hua T., YunLong L., Chong Z., JiJun Z., Bin W., Qing W., Chuang D. A first-principle study of the structural and electronic properties of amorphous Cu-Zr alloys // *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*. – 2011. - Vol.54. - No.2. С. 249 - 255.
7. Duan G., Xu D., Zhang Q., Zhang G., Cagin T., Johnson W.L., Goddard W.A. Molecular dynamics study of the binary $Cu_{46}Zr_{54}$ metallic glass motivated by experiments: glass formation and atomic-level structure // *Phys. Rev. B* 71, 224208 (2005).

Сведения об авторах

Дудник Евгения Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики РИИ АлтГТУ. E-mail: evgdudnik@yandex.ru.

Фаизова Светлана Никитична, физико-математических наук, доцент кафедры УСТС УГНТУ. E-mail: snfaiz@mail.ru.

Биккулова Нурия Нагимьяновна, доктор физико-математических наук, профессор СФ БашГУ. E-mail: bickulova@mail.ru.

Аксенов Денис Алексеевич, м.н.с. Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН. E-mail: spirit13@bk.ru.

Ефремов В.П.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ОБЪЕМНОГО РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ОПТИЧЕСКИХ
СВЕТОВОДОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИИ**

Оптические материалы из плавленого кварца способны транспортировать лазерное излучение. При этом потери энергии в прозрачной среде не значительны. Ситуация меняется, если теряется прозрачность. При нарушении прозрачности происходит переход поглощенной энергии лазерного излучения в тепловую в объеме непрозрачного участка кварца. Фронт поглощения начинает двигаться навстречу излучению. Цель настоящей работы – разработка экспериментальных методов изучения разрушения материалов оптических световодов при интенсивном энерговыделении и анализ характера разрушения материалов световодов при детонационно-подобном режиме распространения разрушения.

Ключевые слова: лазерно-поддерживаемая детонация, одномодовый световод, лазерная плазма.

Efremov V.P.

**EXPERIMENTAL TECHNIQUES FOR INVESTIGATION OF
VOLUME DESTRUCTION OF OPTICAL FIBERS MATERIALS
UNDER INTENSE ENERGY DEPOSITION**

Fused quartz optical materials are capable to transfer laser radiation. The laser energy losses in this transparent media are not essential. The situation changes if transparency is lost. In this case, the absorbed laser energy converts to thermal energy in the volume of an opaque quartz area. The absorption front begins to move towards the radiation. The purpose of this work is developing of experimental methods for study of the destruction of optical fiber materials under intensive energy release and analyze the nature of destruction of quartz optical materials at detonation like propagation.

Keywords: laser supported detonation, single mode fiber, laser plasma.

Оптические материалы из плавленого кварца используются для транспортировки лазерного излучения. При этом потери энергии в прозрачной среде не значительны. Такие материалы используются в волоконно-оптических лазерах, элементах установок термоядерного синтеза и кварцевых световодах.

Нарушение световой проводимости световода, транспортирующего интенсивное лазерное излучение, приводит к поглощению энергии и появлению ярко светящейся лазерной плазмы. Плазма начинает двигаться навстречу излучению, необратимо повреждая световод. Возникает разрушение среды под действием внешнего источника энергии. В зависимости от интенсивности потока возможны различные скорости распространения повреждения. Это либо «горение» световодов, либо «оптическая детонация» [1, 2]. Оба эти процесса «горение» и «оптическая детонация» световодов разрушают световую проводимость кварцевых световодов по всей длине. Скорость распространения «горения» зависит от плотности энергии и составляет несколько метров в секунду. Детонационно-подобный режим разрушения распространяется со скоростями несколько километров в секунду.

Процесс «горения световодов» был открыт в Р. Кашьяпом в 1987 году [3]. Интерпретация низкоскоростного оптического разряда в рамках теории горения была представлена в совместной работе ОИВТ РАН и ИСМАН [4]. Детонация была обнаружена в ОИВТ РАН совместно с НЦВО РАН в 2006 году [1]. Скорость распространения «детонационного разрушения» на два порядка величины быстрее, чем известные опубликованные данные по горению световодов и составляет ~ 3 км/с. Анализ предельных возможных скоростей такого режима имеет значение как для безопасности оптических линий на основе кварцевых световодов. Для изучения этого режима необходимы адекватные методы экспериментальных исследований. В качестве объекта исследований мы выбрали одномодовые кварцевые световоды. В одномодовых световодах переносимая энергия одинакова в каждом сечении сердцевины световода. Исследуемые световоды были изготовлены в НЦВО РАН или это были одномодовые световоды связи SMF-28e фирмы Corning. В основном, оптических кабели собирается на основе световода SMF-28e. Этот световод имеет ступенчатый профиль показателя преломления за счет введения в сердцевину добавки GeO_2 (~ 3 мол %), диаметр

сердцевины 8.2 мкм и диаметр кварцевой оболочки 125 мкм. Световод покрыт полимерной оболочкой диаметром 240 мкм. Диаметр поля мод на длине волны лазера 1064 nm составлял 8.9 мкм. На этих световодах проведено большинство измерений.

В данной работе мы представляем разработанные методы для экспериментального изучения детонационно-подобного режима разрушения световодов. Особенностью регистрации структуры детонационного фронта в кварцевых световодах были быстрое перемещение объекта съемки и маленькие размеры явления. Диаметр зона плазмы не превышал 6-7 мкм. Для повышения пространственного разрешения очищенный от пластиковой оболочки световод помещали в кювету с иммерсионной средой (глицерин).

В экспериментах мы регистрировали параметры:

1. скорость распространения процесса вдоль световода - стрик камерой;
2. зону давления, свечения плазмы и начало разрушения – быстрой камерой (Наногейт) со времен экспозиции кадра 2нс;
3. акустический предвестник (волну сжатия) – быстрой камерой со времен экспозиции кадра 2нс и с применением техники скрещённых поляризаторов;
4. микроструктуру повреждений световодов, сохраненных после прохождения оптической детонации изучали на сканирующем электронном микроскопе;
5. изучение особенностей распространения фронта ударных волн в материалах оптических световодов дифференциальным интерферометром.

Разработанные экспериментальные методы позволили визуализировать структуру детонационного фронта в кварцевых световодах под действием интенсивного лазерного излучения [5]. Для режимов «оптической детонации» зарегистрирован сложный характер течения во фронте (двух волновая конфигурация). Фотография движения лазерной плазмы и эволюция разрушений вдоль световода приведены на рисунке 1. Лазер описан в работе [1]. Как видно из рисунка 1 потеря сплошности среды (образование трещин) происходит непосредственно вокруг зоны плазмы. Этот же участок после окончания режима детонации приведен на фото (рис. 2). Результаты динамических измерений опубликованы в наших работах [1-2, 5].

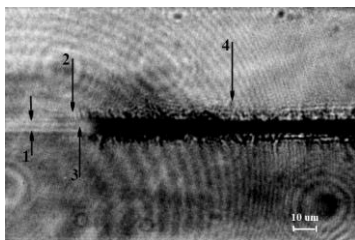


Рис. 1 Распространение волны разрушения в режиме детонации. 1 - граница сердцевины с оболочкой, 2 - первая радиальная трещина, 3 - фронт плазмы, 4 - начало откалывания сердцевины. Масштаб: высота кадра 125 мкм. Время экспозиции 2 нс. Лазерное излучение идет слева. Подсветка лазерное излучение 0,63мкм. Эксперименты выполнены совместно с А.А. Фроловым

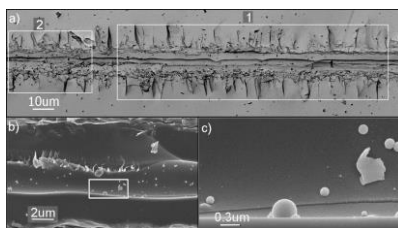


Рис. 2. Фотография сохраненного осколка световода. Участок детонации. Волна разрушения двигалась справа налево

Интерпретация экспериментальных результатов и построение численных моделей сдерживалось отсутствием данных по свойствам материалов, используемых для сердцевины световода. В частности, отсутствовали данные по ударно-волновым свойствам и структуре фронта волны сжатия. Поэтому, мы провели экспериментальное изучение особенностей распространения фронта ударной волны (УВ) в материалах оптических световодов.

Эксперименты проводились на образцах, изготовленных в НЦВО РАН из заготовок для вытягивания световодов. Образцы изготовлены в форме дисков диаметром 12 мм, толщиной 2 мм и сердцевиной 4 мм. Средняя плотность изготовленных дисков была $\rho_0 = 2.27 \text{ г/см}^3$. Эксперименты были проведены в ИПХФ РАН совместно с Уткиным А.В.

Ударная волна создавалась при соударении ударника, который разгонялся взрывной линзой, диаметром 100 мм. Схема опыта,

использованная в экспериментах, показана на рисунке 3 (слева). Фото экспериментальной сборки представлено на рисунке 3 (справа). Массовая скорость регистрировалась интерферометром (VISAR) через водяное окно. На образцы наклеивали алюминиевую фольгу толщиной 7 мкм для отражения лазерного излучения. Фронт ударной волны имеет отчетливо выраженную двух волновую структуру: впереди распространяется волна с амплитудой около 400 м/с и размытым фронтом, а за ней следует вторая волна с резким фронтом (рис. 4). D_1 – скорость первой волны (короткая стрелка), D_2 – скорость второй волны (длинная стрелка).

Если реализуется двух волновая конфигурация, то волны должны разбегаться. Именно это и наблюдается при изменении толщины образцов в два раза. Причем первая волна размывается по мере её распространения, что связано с аномальной сжимаемостью плавленого кварца при давлении ниже 2.5 – 3.0 ГПа.

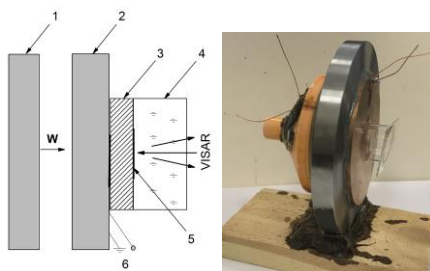


Рис. 3 Схема опыта (слева), алюминиевый ударник (1), экран (2), образец (3), вода (4), алюминиевая фольга (5), поляризационный датчик (6). Фото экспериментальной сборки (справа)

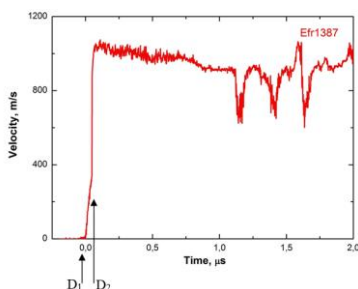


Рис. 4. Массовая скорость на границе кварц – вода. Алюминиевый ударник $h = 7$ мм, $W = 1.13$ км/с; алюминиевый экран $h = 4$ мм; образец $h = 2$ мм. Скорость ударной волны $D_1 = 5.47$ км/с, $D_2 = 4.73$ км/с

На рисунке 5а показаны фронтальные части профилей скорости в координатах t/h , где h – толщина образца. В этих опытах напряжение сжатия не превышало величины динамического предела упругости плавленного кварца, которая равна 8.8 ГПа [6, 7]. Хорошее совпадение волновых профилей в этих координатах свидетельствует об автомодельности волны сжатия, дает возможность найти характер уменьшения скорости звука с увеличением давления в области аномальной сжимаемости. На рисунке 5б, аналогичным образом, в координатах t/h построена фронтальная часть профилей скорости при более низком давлении ударного сжатия (медный экран). Несмотря на сильно осциллирующий профиль скорости 1409, в данном случае также наблюдается достаточно хорошее совпадение волновых профилей. На рисунке 6 приведены профили скорости (синяя линия) и скорость звука (черная линия) в области аномального сжатия.

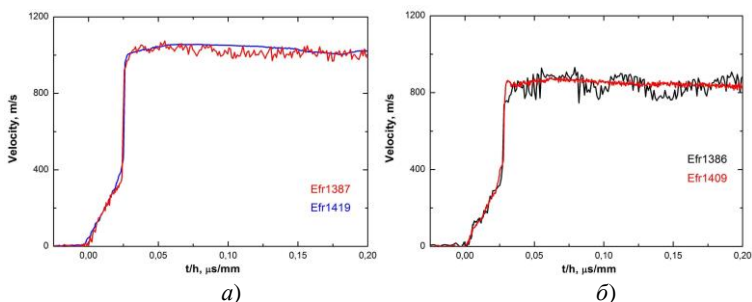


Рис. 5. Алюминиевый ударник $h = 7$ мм, $W = 1.13$ км/с; алюминиевый экран $h = 4$ мм; образец 2 мм (красный) и 4 мм (синий) (а); Алюминиевый ударник $h = 7$ мм, $W = 1.13$ км/с; медный экран $h = 5.5$ мм; образец 2 мм (красный) и 4 мм (синий) (б)

Проведенные взрывные эксперименты подтвердили двухволновой профиль ударной волны в материалах световода. Небольшой диаметр образцов для испытаний (12мм) ограничивал время одномерности эксперимента величиной ~ 1 мкс. Но для изучения фронта это было вполне достаточно. Обнаружена аномальная сжимаемость за фронтом ударной волны (рис. 6). Снижение скорости звука составило около одного км/с.

Распространение процесса разрушения обусловлено возникновением в объеме материала лазерной плазмы и резким возрастанием коэффициента поглощения лазерного излучения в прилегающих к ней слоях материала. Режим медленного горения со

скоростью распространения волны около 1 м/с достигим уже при интенсивности лазерного излучения (длина волны 1 мкм) в сердцевине световода порядка 0.1 Вт/мкм², режим детонации происходит со скоростью около ~3 км/с при интенсивностях выше ~ 20 Вт/см².

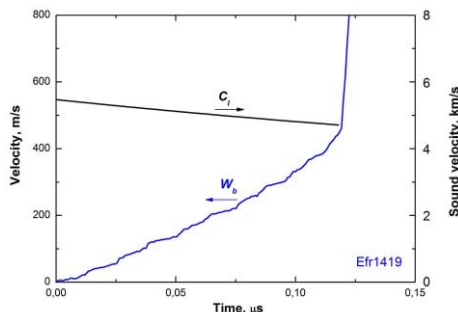


Рис. 6. Алюминиевый ударник $h = 7$ мм, $W = 1.13$ км/с; алюминиевый экран $h = 4$ мм. Толщина образца 4 мм. Профиль скорости (синий) и скорость звука (черный) в области аномального сжатия

Характер зависимости скорости волны от поглощенной лазерной энергии различен в этих двух режимах. В обоих случаях возникает сильный нагрев вещества сердцевины световода, которое излучает как черное тело. Температуры лазерного нагрева вещества могут достигать 10^4 К. Однако темпы нагрева вещества (K_t) во фронтах «горения» и «волн разрушения» отличаются на три порядка.

Термины «горение» и «оптическая детонация» привнесенные из химических сред применяются здесь достаточно условно. В отличие от выделения внутренней энергии во фронте при обычном горении и детонации, в прозрачных средах происходит термализация (переход в тепловую) переносимой (транспортируемой) энергии лазерного излучения. При горении перемещение фронта поглощения происходит с тепловой волной. При детонации – с волной сжатия. Применимость термина и теории горения к оптическому горению вполне показана в работе [4]. Строгое доказательство применимости термина «оптическая детонация» к исследуемому процессу затрудняется сложным характером течения во фронте и зависимостью процесса энерговыделения по радиусу.

Драйвером повреждения световодов является образование лазерной плазмы в сердцевине световода, температура которой

может достигать до 10^4 К. После остывания в сердцевине остается канал, заполненный газом. В режиме горения полость как бы движется вместе с фронтом плазмы, при этом в зависимости от условий в сердцевине может оставаться как сплошной канал, так и периодическая последовательность пузырьков. В высокоскоростном режиме фронт плазмы движется всего около 200 нс (для наших условий эксперимента), что много меньше времени остывания вещества. В этом случае образующуюся полость можно описать как центральный канал, делящийся от места старта до точки остановки.

Принципиальным отличием разрушения световодов в быстром режиме является образование трещин в кварцевой оболочке, возникающих на границе оболочка-серцевина. Давление вблизи фронта плазмы оказывается выше прочности материала. Характер трещинообразования оказывается различным на разных участках быстрого режима. Кроме того, образующиеся в кварцевой оболочке трещины вызывают раскалывание световода в продольном направлении. Это позволило нам получить доступ к сердцевинной области исследуемых образцов, предварительно удалив полимерное покрытие световода нагреванием на металлической пластине с температурой около 500 градусов Цельсия в течение 30 секунд. В тех же экспериментах, где полимерное покрытие предварительно удалась, то при прохождении волны разрушения образец распадался на несколько частей. Сохраненный образец световода показан на рисунке 2. Можно увидеть, что по оси по центру находится пустой канал, окруженный зоной проплава, далее зона интенсивной дробности и радиальные трещины.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (код программы I.31П).

Библиографический список

1. Dianov E.M., Fortov V.E., Bufetov I.A., Efremov V.P., Frolov A.A., Schelev M.Y. and Lozovoi V.I. Detonation-like mode of the destruction of optical fibers under intense laser radiation // J. Exp. Theo. Phys. Lett. - 2006. – V. 83. – № 2. – Pp. 75 - 78.
2. Efremov V.P., Frolov A.A., Dianov E.M., Bufetov I.A., Fortov V.E., Dynamics of laser-induced shock wave in silica // Archives of Metallurgy and Materials. - 2014. – V. 59. – № 4. - Pp. 1599 - 1603.

3. Kashyap R. and Blow K. J. // Post deadline paper PD7, 8th National Quantum Electronics Conf., QE8, St. Andrews, Scotland, UK, (21–25 September 1987).
4. Горбаченко В.И., Довженко А.Ю., Мержанов А.Г., Руманов Э.Н., Фортов В.Е., Ячменева О.Е. Пределы распространения медленной волны оптического пробоя в волоконном световоде // Доклады академии наук. - 2010. – Т. 433. – № 5. – С. 618 - 620.
5. Efremov V.P., Fortov V.E., Frolov A.A. Damage of silica-based optical fibers in laser-supported detonation // Journal of Physics: XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. - 2015. - V. 653. – P. 012013.
6. Wackerle J. Shock-Wave Compression of Quartz // J. Appl. Phys. - 1962. – V. 33. – P. 922.
7. Barker L.M., Hollenbach R.E. Shock-Wave Studies of PMMA, Fused Silica, and Sapphire // J. Appl. Phys. - 1970. – V. 41. – P. 4208.

Сведения об авторах

Ефремов Владимир Петрович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ОИВТ РАН. E-mail: dr.efremov@gmail.com.

УДК 538.911

Курбангулов А.Р.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Теллурида МЕДИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА $Cu_{1.8}Te$

В работе приведены результаты расчета кристаллической структуры теллурида меди нестехиометрического состава $Cu_{1.8}Te$ по методу Ритвельда с помощью программы Fullprof Suite при комнатной температуре. Представлены результаты измерений термоэлектрических свойств теллурида меди нестехиометрического состава $Cu_{1.8}Te$ в интервале температур 298–748 К.

Ключевые слова: теллурид меди, кристаллическая структура, термоэлектрические свойства.

Kurbangulov A.R.

THE CRYSTAL STRUCTURE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF COPPER TELLURIDE OF NONSTOICHIOMETRIC COMPOSITION $Cu_{1.8}Te$

The results of the calculation of the crystal structure of copper telluride of the nonstoichiometric composition $Cu_{1.8}Te$ by the Rietveld method with the help of the Fullprof Suite program at room temperature are presented. The results of measurements of the thermoelectric properties of copper telluride of non-stoichiometric composition $Cu_{1.8}Te$ in the temperature range 298-748 K are presented.

Keywords: copper telluride, crystal structure, thermoelectric properties.

Теллурид меди $Cu_{2-x}Te$ относится к твердотельным суперионным материалам со смешанной ионно-электронной проводимостью, основными достоинствами которых являются химическая устойчивость при комнатной температуре и технологичность синтеза. Возможность получения материала с заранее заданными свойствами, а также ряд интересных физических особенностей позволяет использовать этот халькогенид меди в различных областях электронной техники.

По сравнению с другими халькогенидами, теллуриды меди являются менее исследованными соединениями. В системе Cu–Te диаграмма состояния, в основном, базируется на данных Хансена [5]. При этом сложность диаграммы и большое количество полиморфных фаз являются причиной противоречивых сведений об этой системе. В работе [1] фазовые переходы в теллуридах меди отмечены при температурах 298, 398, 453, 533, 579, 589, 618, 633, 738, 798, 833 K, а при 150 и 260 K – авторами работы [4].

В данной работе приводятся результаты расчета кристаллической структуры теллурида меди $Cu_{1.8}Te$ при комнатной температуре, кривые титрования состава $Cu_{2-x}Te$ ($x = 0 \div 0,3$), и термоэлектрические свойства соединения $Cu_{1.8}Te$.

Структура и параметры кристаллической решетки соединения $Cu_{1.8}Te$ рассчитывались с помощью программного обеспечения для полнопрофильного анализа Fullprof Suite по методу Ритвельда. Теллурид меди нестехиометрического состава $Cu_{1.8}Te$ при комнатной температуре индицируется в гексагональной сингонии (рис. 1) с пространственной группой $P3m1$ и параметрами решетки $a = 8.371 \text{ \AA}$, $c = 21.698 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

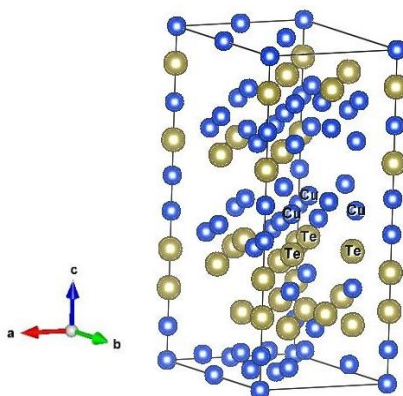


Рис. 1. Модель кристаллической структуры соединения $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$

В качестве базовых координат расположения атомов в узлах кристаллической решетки использовались данные, представленные в работе [3]. Полученные результаты расчета хорошо согласуются с данными работ [2,3].

В работе [6] методом кулонометрического титрования ранее получены кривые зависимости ЭДС электрохимической ячейки от состава образцов Cu_{2-x}Te в интервале температур от 613 до 673 К для составов с $x = 0 \div 1,00$. Для более детального выявления областей гомогенности и наличия фазовых переходов в теллуридах меди на рис. 2 представлен фрагмент кривых титрования состава Cu_{2-x}Te для температур 613 и 673 К, где $x = 0 \div 0,3$. Из графика видно, что соединение $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ при температуре 653 К является двухфазным.

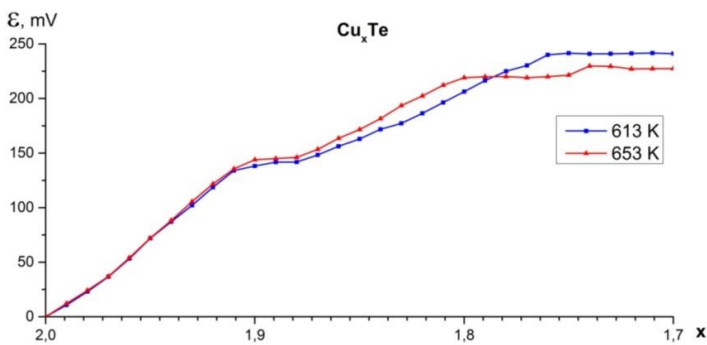


Рис. 2. Кривые титрования теллурида меди Cu_xTe при 613 и 653 К

Для изучения термоэлектрических свойств состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ стандартным четырехзондовым методом была измерена удельная электропроводность образца в интервале температур 298-750 К (рис. 3).

По графику зависимости электропроводности от температуры можно утверждать, что для данного соединения, подобно составам $\text{Cu}_{1.96}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$, характерным является металлический тип проводимости. Следует отметить, что с отклонением от стехиометрии величина электропроводности возрастает.

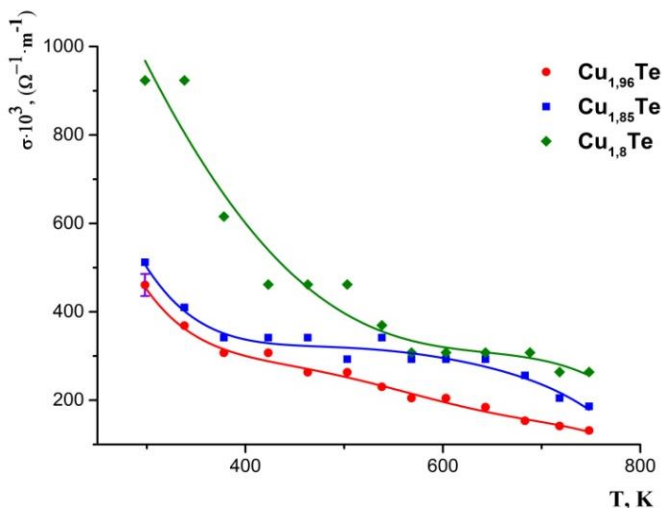


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности для составов $\text{Cu}_{1.96}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$

Библиографический список

1. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. - 220 с.
2. Асадов Ю.Г., Асадов Ф.Ю., Бабаев А.Г. Влияние дефицита катионов на структуры и температурные области существования модификаций в кристаллах Cu_{2-x}Te ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Xəbərləri. Fizika-Riyaziyyat və Texnika Elmləri Bölməsi. - 2003. - №2. - С. 87.
3. Баранова Р.В., Авилов А.С., Пинскер З.Г. Определение кристаллической структуры гексагональной фазы β'' в системе Cu-Te // Кристаллография. - 1973. - Т. 18. - Вып. 6. - № 2. - С. 1169 - 1176.

4. Bougnot, J., Guastavino, F., Luquet, H. & Sodini, D. Study of region of existence of alpha phase of copper tellurium using electric conductivity. Mater. Res. Bull. 5, 763 – 767 (1970).

5. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения A_2^IV . Москва: Металлургия, 1980. - 132 с.

6. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р. Фазовые переходы и термодинамические параметры в структурно-разупорядоченном халькогениде меди $Cu_{2-x}Te$ // Инженерная физика. - 2017. - №9. - С. 27.

Сведения об авторах

Курбангулов Азат Рифкатович, ст. преподаватель СФ БашГУ. Email: azatkurbatr@mail.ru.

УДК 538.9; 548:537.621

Кутушева Р.М.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $CuCr_{1-x}M_xX_2$ ($M = Ti, V$; $X = S, Se$)

В статье излагаются результаты исследований структуры синтезированных соединений, ионной, электронной проводимостей и магнитных свойств.

Ключевые слова: твердые растворы, ионная проводимость, элементарная ячейка, параметры ячейки, валентность, парамагнитная восприимчивость.

Kutusheva R.M.

STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $CuCr_{1-x}M_xX_2$ ($M= Ti, V$; $X = S, Se$)

The article presents the results of studies of the structure of the synthesized compounds, ionic, electronic conductivity and magnetic properties.

Key words: solid solutions, ionic conductivity, unit cell, cell parameters, valence, and a paramagnetic susceptibility.

Дихалькогениды переходных металлов YMX_2 (Y-одновалентный металл, M-переходный металл, X-халькоген) являются смешанными ионно-электронными проводниками. Для них характерна слоистая структура: атомы переходного металла M в

тройных слоях X-M-X связаны с атомами халькогена X сильными ионно-ковалентными связями. Соседние тройные слои связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями и могут легко передвигаться относительно друг друга. В пространство между тройными слоями могут быть внедрены другие атомы, которые будут обладать высокой подвижностью из-за слабой связи с кристаллической структурой. Благодаря этим уникальным свойствам подобные соединения находят широкое применение в качестве активных электродов различных электрохимических устройств: источников тока, топливных элементов, датчиков состава, ионных насосов и др. Соединения такого рода представляют научный интерес для изучения природы аномально быстрого ионного переноса в твердых телах. В данной работе приводятся результаты исследований твердых растворов замещения $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$. Замещение хрома другими переходными металлами в дихалькогенидах хрома позволяет исследовать влияние связей между атомами и размеров элементарных ячеек на ионный транспорт. Синтез образцов проводился методом твердофазных реакций в откачанных ампулах при 1000°C из сульфидов и селенидов. Исходные сульфиды и селениды синтезировались из элементов. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием высокотемпературной приставки УВД-2000. Результаты рентгенофазового анализа приведены ниже в таблице

Состав	Основная фаза	Предел изоморфного замещения	Сопутствующие фазы
CuS-(1-x)CrS-xVS	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	0.25	Cu_3VS_4
$\text{CuSe-(1-x)CrSe-xVSe}$	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$	0.25	Cu_3VSe_4 , CuCr_2Se_4
$\text{CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe}$	$\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$	0.15	CuCr_2Se_4 , Cu_2Se

В синтезированных образцах основными фазами являлись твердые растворы замещения $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$ (изоморфные CuCrX_2). Содержание посторонних фаз не превышало 5-7%. Области образования твердых растворов были определены по зависимостям параметров решетки, ионной и электронной проводимости, магнитных свойств от состава образцов. Параметры «а», «с» и объем

элементарной ячейки меняются монотонно в области образования твердых растворов с увеличением содержания замещающих примесей. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки имеют в целом линейный характер. По характеру изменения параметров, зная размеры атомов, можно предположить состояния валентности атомов в твердых растворах.[1]

С целью выяснения изменений в химических связях и состояниях валентности атомов при переходе исследуемых соединений в фазу с высокой ионной проводимостью были проведены исследования парамагнитной восприимчивости в интервале температур от комнатной до 500 °С. Результаты исследований показали, что обратная парамагнитная восприимчивость ($1/\chi$) образцов в зависимости от температуры подчиняется закону Кюри-Вейсса. По наклону зависимости $1/\chi$ (Т) определили эффективные магнитные моменты. Эффективные магнитные моменты также были рассчитаны по различным предполагаемым моделям. При расчетах предположили, что орбитальные моменты атомов полностью «заморожены» кристаллическим полем. Данное предположение справедливо для атомов, входящих в исследуемые соединения. Из результатов сравнений экспериментальных и расчетных эффективных магнитных моментов и анализа структурных исследований следует, что при малых содержаниях замещающего атома ($x \leq 0.1$) хром проявляет состояния валентности 2^+ и 3^+ . Содержание трехвалентного хрома составляет порядка 10-20%. В образцах этого состава наблюдается замещение ионов Cr^{3+} ионами M^{3+} . [2]

Исследование ионной проводимости образцов проводили методом блокирующих электродов. Результаты исследований показали, что исследуемые образцы являются смешанными электронно- Cu^+ -катионными проводниками. Величина катионной проводимости при температуре ~400 °С составляла величину порядка $0.1 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Зависимости ионной проводимости от состава образцов хорошо коррелируются с зависимостями параметров элементарной ячейки от состава образцов: величина ионной проводимости линейно растет с увеличением параметров решетки и объема элементарной ячейки. На основании полученных результатов сделано заключение о том, что величина проводимости определяется шириной Ван-дер-Ваальсовой щели, по которой осуществляется перенос ионов меди.

Состояния валентности атомов в тройных слоях незначительно влияет на величину ионной проводимости.

Библиографический список

1. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Образование и свойства твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ // Неорганические материалы. - 2002. - том 38. - № 4. - С. 431 - 434.

2. Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A., Kutusheva R.M. Synthesis and Properties of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$ Solid Solutions // Inorganic Materials. - 2003. - Vol. 39. - № 10. - pp. 1035 - 1038.

Сведения об авторе

Кутушева Раиса Муллагалиевна, кандидат физико-математических наук, доцент филиала БашГУ в г. Стерлитамак. E-mail: kutushevvarm@rambler.ru.

УДК 535.34:549.67:541.5:546.73

Удинцева М.С., Месиков В.В., Галахов В.Р.

ВАЛЕНТНЫЕ И СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА В КОБАЛЬТИТАХ $\text{GdVaCo}_2\text{O}_{5.5}$ И $\text{EuVaCo}_2\text{O}_{5.5}$, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНЫМ ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ: РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия применена для определения зарядовых и спиновых состояний катионов в кобальтитах $\text{GdVaCo}_2\text{O}_{5.5}$, подвергнутых деформации кручением под давлением, и $\text{EuVaCo}_2\text{O}_{5.5}$ после размола в вибрмельнице. Показано, что деформация кручением под давлением, приводящая к наноструктурированному состоянию кобальтитов $\text{GdVaCo}_2\text{O}_{5.5}$, сопровождается понижением зарядового состояния ионов кобальта от Co^{3+} до Co^{2+} . Меньшая степень деформации, возникающая в процессе размола кристаллитов $\text{EuVaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в вибрмельнице, практически не меняет состояние окисления ионов кобальта Co^{3+} , однако приводит к переходу ионов электронной системы ионов кобальта из высокоспинового состояния ($S = 2$) в низкоспиновое состояние ($S = 0$).

Ключевые слова: кобальт, зарядовое состояние, спин, кобальтиты, рентгеновские спектры, разупорядочение.

M. S. Udintseva, V. V. Mesilov, V. R. Galakhov
VALENCE AND SPIN STATES OF COBALT IONS IN GdBaCo₂O_{5.5}
AND EuBaCo₂O_{5.5} COBALTTITES SUBJECTED TO INTENSIVE
EXTERNAL EXPOSURE: X-RAY SPECTROSCOPY STUDIES

X-ray absorption spectroscopy was used to determine charge and spin states of Co ions in GdBaCo₂O_{5.5} cobaltites subjected to deformation under pressure, and EuBaCo₂O_{5.5} after grinding in a vibratory mill. It is shown that deformation under the pressure, leading to the nanostructured state of cobaltites GdBaCo₂O_{5.5}, is accompanied by a decrease in the charge state of cobalt ions from Co³⁺ to Co²⁺. The smaller degree of deformation that occurs during the grinding of EuBaCo₂O_{5.5} crystallites in the vibrating mill practically does not change the oxidation state of cobalt Co³⁺ ions, but leads to the transition of ions of the cobalt ion electronic system from the high-spin state ($S = 2$) to the low-spin state ($S = 0$).

Keywords: cobalt, charge state, spin, cobaltites, X-ray spectra, disordering.

Уже на протяжении довольно значительного времени исследование оксидных соединений кобальта привлекает особое внимание, в первую очередь, потому, что кобальт способен реализовать различные спиновые и валентные состояния в зависимости от температуры, давления, деформации и т.д. Трехвалентные ионы кобальта в октаэдрическом поле лиганда могут находиться в высокоспиновом (HS, $S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$), в низкоспиновом (LS, $S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$), а также в промежуточно-спиновом (IS, $S = 1$, $t_{2g}^5 e_g^1$) состояниях. В классе соединений LnBaCo₂O_{6- δ} (Ln – редкоземельный элемент) содержание кислорода определяет состояние окисления и координацию ионов кобальта: пирамидальную ($\delta = 1$, Co^{2.5+}) и октаэдрическую ($\delta = 0$, Co^{3.5+}). Для состава с индексом кислорода 5.5 ($\delta = 0.5$) имеются лишь трехвалентные ионы кобальта с чередующимися пирамидальным и октаэдрическим окружениями. В настоящий момент вопрос о спиновых состояниях ионов кобальта для этой системы остается открытым.

Дефектность по кислороду в кобальтитах может быть обусловлена различными причинами, в том числе и наносостоянием.

Одним из способов получения наносоостояния оксидных материалов является метод интенсивной пластической деформации, в частности кручение под давлением. Нанооксиды, являющиеся метастабильными, характеризуются высокими степенями дефектности и микродеформации, что должно приводить к изменению зарядовых состояний 3d-ионов. Использование метода кручения под давлением для получения наноструктурированных сложных оксидов приводит к нарушению стехиометрии и изменению зарядового состояния 3d-ионов.

Одним из наиболее мощных методов определения зарядовых и спиновых состояний d-ионов является рентгеновская абсорбционная спектроскопия, как мягкая, так и жесткая. В настоящей работе представлены результаты рентгеноспектрального исследования кобальтитов $GdBaCo_2O_{5.5}$ и $EuBaCo_2O_{5.5}$, подвергнутые интенсивным внешним воздействиям.

Исходные оксиды $GdBaCo_2O_{5.5}$ и $EuBaCo_2O_{5.5}$ получены методом твердофазного синтеза из порошков соответствующих оксидов. Для определения абсолютного содержания кислорода в исходных образцах использовался метод восстановления водородом до оксидов Gd_2O_3 (Eu_2O_3), VaO и металлического кобальта. Кислородный индекс при комнатной температуре в исходных образцах равен 5.50 ± 0.02 .

Высокоплотные нанокерамики $GdBaCo_2O_{5.5}$ получены из исходных крупнозернистых оксидов с помощью метода интенсивной пластической деформации путем одноосного сжатия, а также посредством деформации сдвига под давлением методом Бриджмена. Исходный крупнозернистый кобальтит помещался между наковальнями и сжимался давлением 7 ГПа. Сдвиговая деформация осуществлялась путем вращения одной наковальни относительно другой. Углы поворота наковален составляли 0, 60, 180 и 360° и характеризовали степень деформации.

Мелкозернистое состояние кобальтитов $EuBaCo_2O_{5.5}$ получено размолом в вибромельнице в течение 1, 3, 6 и 9 часов. Размер зерен $EuBaCo_2O_{5.5}$, согласно оценкам, полученным из уширения рентгеновских дифракционных линий, находится, в зависимости от времени размолла, в пределах 60-300 нм.

Мягкие рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ - и O K- спектры всех вышеупомянутых материалов измерены на Российско–Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) в режиме полного выхода фотоэлектронов (TEY) путем измерения тока

утечки с образца при варьировании энергии рентгеновского излучения. Измерения жестких рентгеновских абсорбционных и эмиссионных Co K-спектров выполнены на линии BM20 накопительного кольца ESRF в Гренобле.

На рис. 1 приведены рентгеновские абсорбционные Co L₃- и O K-спектры исходного и наноструктурированного кобальтита GdBaCo₂O_{5.5} после деформации при давлении 7 ГПа и угле поворота φ = 360°. Рентгеновские абсорбционные L-спектры кобальта возникают вследствие электронного перехода 2p⁶3dⁿ → 2p⁵3dⁿ⁺¹ и, вследствие мультиплетного характера, отображают зарядовое и спиновое состояния ионов переходных элементов. Рентгеновские абсорбционные O K-спектры определяются переходами O 1s → O 2p. Благодаря делокализованному характеру электронных O 2p-орбиталей в этих спектрах вследствие гибридизации могут проявляться 3d-состояния металлов.

Для деформированного образца GdBaCo₂O_{5.5} наблюдается существенная трансформация Co L₃-спектра: возрастание интенсивности особенности при энергии 779 эВ, что свидетельствует об изменении зарядового состояния ионов кобальта от Co³⁺ до Co²⁺. В рентгеновских абсорбционных O K-спектрах область вблизи края поглощения обусловлена гибридизацией вакантных O 2p- и Co 3d-состояний. Изменение в O K-спектрах GdBaCo₂O_{5.5} не найдены.

Меньшая степень деформации, возникающая в процессе размола кристаллитов EuBaCo₂O_{5.5} в вибрмельнице практически не меняет состояние окисления ионов кобальта, что следует из практически неизменных рентгеновских абсорбционных Co L₃-спектров образцов в исходном состоянии (см. рис. 2).

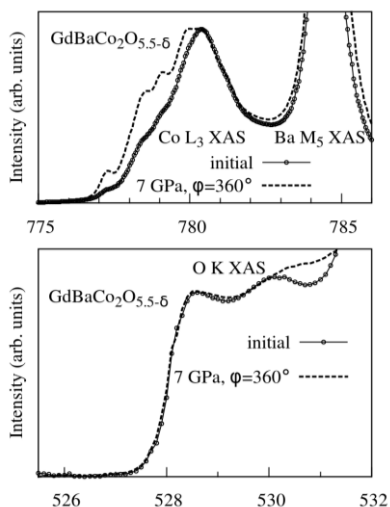


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные Co L₃- и O K-спектры кобальтитов GdBaCo₂O_{5.5} в исходном состоянии и после деформации при давлении 7 ГПа и угле поворота наковален 360°

Однако имеет место существенное изменение формы спектров

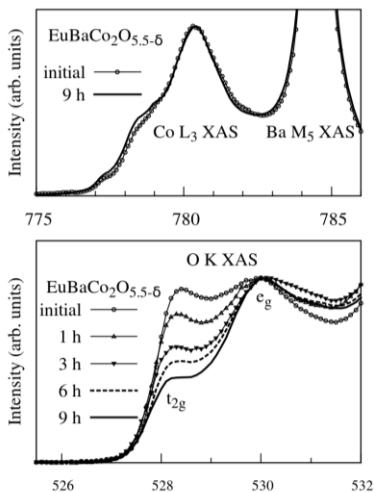


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные Co L₃- и O K-спектры кобальтитов EuBaCo₂O_{5.5} в исходном состоянии и после размола в течение 1, 3, 6 и 9 часов

На рис. 3 показаны рентгеновские абсорбционные Co K-спектры кобальтитов EuBaCo₂O_{5.5} в исходном состоянии и после размола в вибромельнице в течение 9 часов. Изменение интенсивности припороговой области O K-поглощения отображает изменение заполнения t_{2g}- и e_g-состояний (в кубическом представлении) и, таким образом, также может свидетельствовать об изменениях спиновых состояний электронной системы.

Таким образом, с помощью рентгеновских абсорбционных

кислорода: с увеличением времени размола уменьшается интенсивность полосы, отображающей Co 3d(t_{2g})-состояния, что означает увеличение заселенности t_{2g}-состояний и, следовательно, переход из высокоспиновой конфигурации в низкоспиновую либо промежуточно-спиновую. Однако пока нельзя однозначно утверждать, происходит ли переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние через промежуточно-спиновое, либо же осуществляется прямое превращение низкоспиновой конфигурации в высокоспиновое.

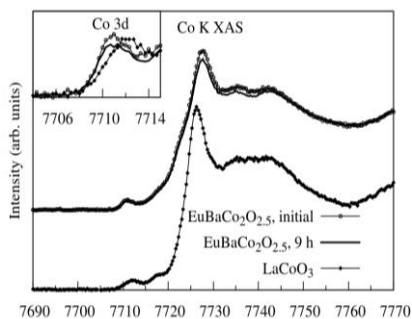


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные Co K-спектры EuBaCo₂O_{5.5} в исходном состоянии и после размола в течение 9 часов. Для сравнения приведен спектр LaCoO₃. На вставке выделена низкоэнергетическая область спектра, отображающая Co 3d-состояния.

спектров показано, что деформация кручением под давлением $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, приводящая к наноструктурированному состоянию, меняет состояние окисления кобальта от $3+$ до $2+$. В кобальтатах $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ после размола в вибромельнице лишь небольшая часть ионов кобальта присутствует в зарядовом состоянии, отличном от Co^{3+} . В соответствии с измерениями рентгеновских абсорбционных O K -спектров часть ионов трехвалентного кобальта в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ переходит из высокоспинового состояния ($S = 2$) в низкоспиновое состояние ($S = 0$) в результате размола порошка в вибромельнице.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», проект №АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ (проект №16-02-00577). Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке двусторонней программы «Российско-Германская лаборатория на BESSY» № 16103257-ST и при финансовой поддержке ESRF, проект № HC-2890.

Сведения об авторах

Удинцева Маргарита Сергеевна, аспирант Уральского государственного университета путей сообщения (УрГУПС), младший научный сотрудник Института физики металлов имени М.Н. Михеева (ИФМ УрО РАН), Email: Udintseva_m@mail.ru.

Месилов Виталий Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики металлов имени М.Н. Михеева (ИФМ УрО РАН). Email: mesilov@imp.uran.ru.

Галахов Вадим Ростиславович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института физики металлов имени М.Н. Михеева (ИФМ УрО РАН), профессор Уральского государственного горного университета. Email: galakhov@gmail.com.

УДК 538.9

Ягафарова З.А., Хайбуллина А.А., Петров А.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕРКАЛАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приводятся результаты по исследованию термодинамических параметров – энтропии и энтальпии интеркалатного соединения

Ag_xZrSe₂ в зависимости от температуры и состава методом электрохимических ячеек.

Ключевые слова: суперионный проводник, интеркалатный материал, термодинамические функции, электрохимическая ячейка.

Yagafarova Z.A., Chaibullina A.A., Petrov A.S.
INVESTIGATION OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS
OF INTERCALATE MATERIALS

Results are presented on the study of thermodynamic parameters-entropy and enthalpy of the intercalate compound Ag_xZrSe₂, depending on temperature and composition by the method of electrochemical cells.

Keywords: superionic conductor, intercalate material, thermodynamic functions, electrochemical cell.

Диффузионная подвижность внедрённого иона в интеркалатных соединениях достигает значений, характерных для ионов мобильной подрешетки в суперионных проводниках. Это обстоятельство позволяет использовать метод электрохимических ячеек, применяемый ранее для получения концентрационных, температурных зависимостей свободной энергии образования классических суперионных материалов [1, 2] и для исследования термодинамических функций интеркалатного материала – диселенида циркония интеркалированного с серебром. Принцип измерений сводится к измерению разности химических потенциалов внедряемого атома в интеркалатном соединении и объёмном металле электрохимической ячейки. В данном случае, для термодинамических функций – энтропии S и энтальпии H , с учётом

$$\left[e \frac{\partial E}{\partial T} \right]_X = \left[\frac{\partial \mu_{Ag}^{Ag}}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{Ag}}{\partial T} \right]_X. \quad (1)$$

Справедливы следующие соотношения:

$$\mu = H - TS,$$

$$S = - \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_X,$$

$$H = \mu + T \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_X. \quad (2)$$

Используя аналогичные соотношения для химических потенциалов атома серебра в металлическом серебре - μ_{Ag}^{Ag} и в интеркалатном соединении - μ_{Ag} получаем:

$$S_{Ag} - S_{Ag}^{Ag} = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X ;$$

$$H_{Ag} - H_{Ag}^{Ag} = eT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - eE, \quad (3)$$

где S_{Ag}, H_{Ag} - энтропия и энтальпия атомов серебра в интеркалатном соединении; S_{Ag}^{Ag}, H_{Ag}^{Ag} - то же, но в металлическом серебре. Все функции рассчитаны на атом серебра. Индекс «х» означает постоянство концентрации интеркаланта. Таким образом, температурные зависимости ЭДС ячейки позволяют получить энтропию и энтальпию атомов серебра (с точностью до постоянных величин S_{Ag}^{Ag}, H_{Ag}^{Ag}) в Ag_xZrSe_2 в зависимости от содержания серебра.

В статье [1] ЭДС электрохимической ячейки выражался в виде:

$$E = \frac{1}{e} (\mu_{Ag}^{Ag} - \mu_{Ag})$$

Для изотемпературных условий эту формулу можно переписать в виде:

$$eE = (\mu_{Ag}^{Ag} - \mu_{Ag}) = (\mu_{Ag}^e + \mu_{Ag}^i - \mu_e - \mu_i), \quad (4)$$

где μ_{Ag}^e, μ_{Ag}^i - химические потенциалы электронов и ионов в металлическом серебре; μ_e, μ_i - то же для интеркалатного соединения. Повторяя процедуру (1) - (3) получаем:

$$S_e + S_i - S_{Ag}^{Ag} = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X,$$

$$H_e + H_i - H_{Ag}^{Ag} = eT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - eE, \quad (5)$$

где S_e, H_e, S_i, H_i – удельные энтропия и энтальпия электронной и ионной подсистем, соответственно. Экспериментально получается правая часть выражений (5). В работах, выполненных на халькогенидах и галогенидах серебра, меди и щелочных металлов использовалось предположение о независимости μ_i от концентрации подвижных ионов. Тогда выражения (5) приобретают простой вид:

$$S_e = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - S_0, \\ H_e = eT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - eE - H_0, \quad (6)$$

где $S_0 = S_i - S_{Ag}^{Ag}$ и $H_0 = H_i - H_{Ag}^{Ag}$ – постоянные величины.

На рис.1 и 2 представлены величины изменения энтальпии и энтропии для интеркалатного соединения дихалькогенида циркония с серебром.

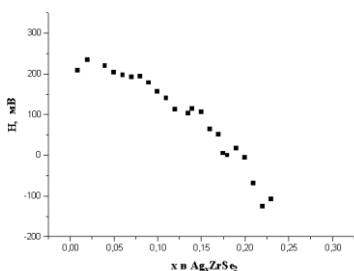


Рис. 1. Зависимость изменения энтальпии атомов серебра от содержания интеркаланта

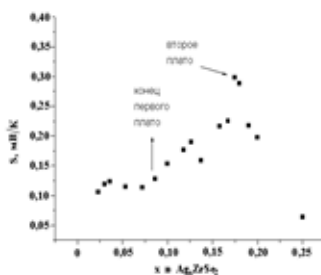


Рис.2. Зависимость изменения энтропии атомов серебра от содержания интеркаланта

Данные получены из экспериментальных кривых зависимостей свободной энергии образования от температуры, которые были определены при неизменных составах образцов. Фрагменты фазовых

диаграмм и кривые зависимостей свободной энергии образования от температуры были ранее исследованы в [3]. Как следует из зависимости энтальпии от содержания серебра в соединении в интервале составов, соответствующих однофазным областям, наблюдается её плавное уменьшение. Из графика зависимости энтропии от содержания серебра в интервале составов $0,06 < x < 0,14$ наблюдается увеличение энтропии, а в интервале $0,17 < x < 0,25$ – её уменьшение, так что при $x=0,25$ энтропия системы стремится к нулю. Данный факт подтверждает выводы структурных исследований [3] о том, что $Ag_{0,25}ZrSe_2$ является единственным упорядоченным составом во всем интервале концентраций серебра от $0 < x < 0,25$.

Библиографический список

1. Wagner J. B., Wagner C. Investigations on Cuprous Sulfide // J. Chem. Phys. - 1957. – №6. – P.1602 - 1605.
2. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Фусс Х., Ядровский Е.Л., Бескровный А.И., Скоморохов А.Н., Ягафарова З.А., Асылгужина Г.Н. Исследование структурных особенностей селенидов меди нестехиометрических составов методами упругого рассеяния нейтронов и рентгенографии // Кристаллография. - 2003. – №3. – С.414 - 417.
3. Титов А.Н., Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Сагдаткиреева М.Б. Синтез и исследование фазовой диаграммы, структурных особенностей интеркалатного соединения Ag_xZrSe_2 // Известия Академии Наук. Серия физическая. - 2002. – т.66. - № 6. – С.874 - 877.

Сведения об авторах

Ягафарова Зульфия Абдулхаевна, кандидат физико-математических наук, доцент СФ БашГУ Email: Zulfiya_Abdul@mail.ru
Хайбуллина Альбина Альфредовна, студент СФ БашГУ.
Петров Алексей Сергеевич, студент СФ БашГУ

Научное издание

**ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**

***Сборник трудов
Всероссийской научно-практической конференции***

(г. Стерлитамак, 13 – 15 сентября 2018 г.)

Том I

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 13.09.2018 г. Формат 60x84/16.

Усл.печ. л. 15,41. Уч.-изд. л. 16,08.

Тираж 200 экз. Изд. № 139. Заказ 357.

*Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450076, РБ, г. Уфа, ул. ЗакиВалиди, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450076, РБ, г. Уфа, ул. ЗакиВалиди, 32.*