

УДК 536.46

ДИСКРЕТНЫЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

С. А. Рашковский¹, А. Ю. Долгобородов^{2,3}¹Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526 Москва, rash@hotmail.ru²Объединенный институт высоких температур РАН, 127412 Москва³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва

Предложена модель горения тонкой теплопроводящей пленки, на поверхности которой распределены дискретные, химически активные очаги. Получено уравнение, описывающее горение такой системы, и найдены точные аналитические решения этого уравнения для периодического расположения очагов на поверхности пленки. Определена чувствительность скорости горения к изменению начальной температуры системы в зависимости от ее основных параметров. Показано, что существуют критические параметры системы — толщина пленки, концентрация очагов, начальная температура, определяющие пределы ее горения. При больших концентрациях очагов на поверхности пленки теоретически можно достичь скоростей горения, значительно превышающих скорость звука в окружающем газе. Предложенная модель горения позволяет качественно объяснить высокую скорость горения механоактивированных наноконкомпозитов и понять механизм влияния механоактивации на горение порошковых смесей.

Ключевые слова: двумерные наноконкомпозиты, механоактивация, горение, температурная чувствительность скорости горения, критические условия.

DOI 10.15372/FGV20150309

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются различные энергетические материалы на основе смесей окислитель — горючее с наноразмерными компонентами, в том числе двумерные композиты, представляющие собой тонкие металлические или органические пленки с нанесенным на них слоем нанокислителя [1, 2]. Окислитель может представлять собой сплошной слой либо систему дискретных наночастиц, скрепленных с поверхностью пленки. Подобный композит может быть получен, например, при обработке алюминиевой пудры с кристаллическими окислителями (оксидом молибдена, перхлоратом калия или перхлоратом аммония) в энергонапряженных шаровых мельницах: в результате механоактивации частицы алюминия деформируются (раскатываются) в тонкие чешуйки, имеющие толщину несколько десятков нанометров и поперечные размеры до нескольких сотен микрометров, на поверхности которых распределены наночастицы окислителя. В зависимости от размера и формы исходных частиц алюминия и дозы акти-

вации скорость горения подобных композитов достигает от 100 до 400 м/с (при плотности зарядов $0.25 \div 0.30$ от максимальной) [2]. Наиболее высокие скорости характерны для композитов на основе самой мелкой пудры с чешуйками толщиной $0.1 \div 0.2$ мкм. В качестве примера на рис. 1 приведена сделанная на электронном сканирующем микроскопе (SEM) фотография композита Al + MoO₃, полученного при совместной обработке в шаровом механоактиваторе смеси алюминиевой пудры ПАП-2,

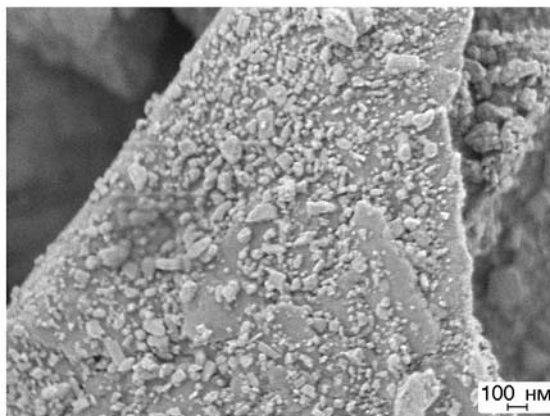


Рис. 1. SEM-изображение механоактивированного композита Al + MoO₃ [2]

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00651).

© Рашковский С. А., Долгобородов А. Ю., 2015.

толщина исходных чешуек которой $1 \div 2$ мкм, и порошка предварительно механоактивированного оксида молибдена со средним размером частиц ≈ 50 нм. На поверхности чешуйки алюминия хорошо видны субмикронные частицы оксида. Горение таких композитов протекает в эстафетном режиме — от одного очага в месте контакта наночастицы окислителя с металлической поверхностью к другому. Данный композит Al/MoO₃ с массовым соотношением компонентов 45/55, предварительно подвергнутый 10-минутной обработке в вибрационной мельнице, в зарядах пористостью $\approx 70\%$ в металлических трубках горит со скоростью ≈ 200 м/с. При уменьшении толщины исходных чешуек пудры до 0.5 мкм скорость горения в тех же условиях возрастает до 400 м/с. При этом скорость горения аналогичных образцов, активируемых в течение минимального времени ≈ 1 мин, не превышает 0.2 м/с [1, 2].

Помимо хорошего перемешивания, во время механоактивации образуются разнообразные поверхностные и внутренние дефекты в структуре материалов, что приводит к дополнительному увеличению реакционной способности смесей. Для того чтобы предотвратить начало реакции от разогрева смеси в ходе обработки, вводится жидкая добавка, а процесс проводится короткими циклами (более подробно способ получения описан в [3]). Механоактивированные композиты обладают повышенной скоростью горения и чувствительностью к механическим воздействиям и могут быть использованы в различных зажигательных и иницирующих устройствах. В работах [1, 2] показано, что механоактивация таких смесей приводит к увеличению скорости горения на три порядка, а в ряде случаев — к переходу горения в детонацию. Установлено, что характеристики горения механоактивированных смесей существенно зависят от режимов механоактивации, однако механизм этого влияния не до конца понятен.

В настоящей работе рассматривается модель горения теплопроводящей пленки, на поверхности которой распределены дискретные химически активные очаги. Кроме самостоятельного интереса, который представляет горение таких пленок, модель дает также упрощенное описание горения зерен механоактивированных композитов и позволяет понять роль механоактивации в формировании свойств порошковых смесей.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим пленку (фольгу) из материала с высокой теплопроводностью (металла), на поверхность которой (с одной или с обеих сторон) нанесены частицы активного компонента (окислителя). Материал пленки может вступать в экзотермическую химическую реакцию с распределенными по поверхности пленки частицами окислителя. Таким образом, считается, что поверхность пленки покрыта дискретными источниками химической реакции. За счет высокой теплопроводности пленки выделившееся тепло распространится по ее поверхности и нагреет соседние частицы окислителя, что вызовет интенсивную химическую реакцию в местах контакта окислителя и металла с выделением тепла. В результате процесс горения может распространяться по поверхности пленки от очага к очагу в эстафетном режиме.

В данной работе используются следующие допущения:

- 1) очаги — точечные, каждый из них характеризуется количеством тепла, которое выделится при его сгорании,
- 2) очаги распределены по поверхности пленки случайно или периодически,
- 3) очаг воспламеняется, если его температура достигает некоторого критического значения T_{ign} ,
- 4) очаг после воспламенения сгорает мгновенно с выделением тепла Q ,
- 5) температура по толщине пленки распределена равномерно, это позволяет рассматривать двумерную тепловую задачу для пленки,
- 6) тепловыми потерями в окружающую среду пренебрегаем.

На рис. 2 приведена схема исследуемой системы со случайным (рис. 2,а) и периодическим (рис. 2,б,в) распределениями химически активных очагов на поверхности теплопроводящей пленки. Для описания процесса горения такой системы воспользуемся моделью дискретной волны горения [4–6], обобщив ее на двумерную систему.

Уравнение теплопроводности для пленки с точечными очагами при сделанных допущениях имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \sum_i \left(\frac{Q_i}{c\rho h} \right) \delta(t - t_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1)$$

где λ , $\kappa = \lambda/c\rho$, c , ρ — соответственно коэффициенты теплопроводности и температуропро-

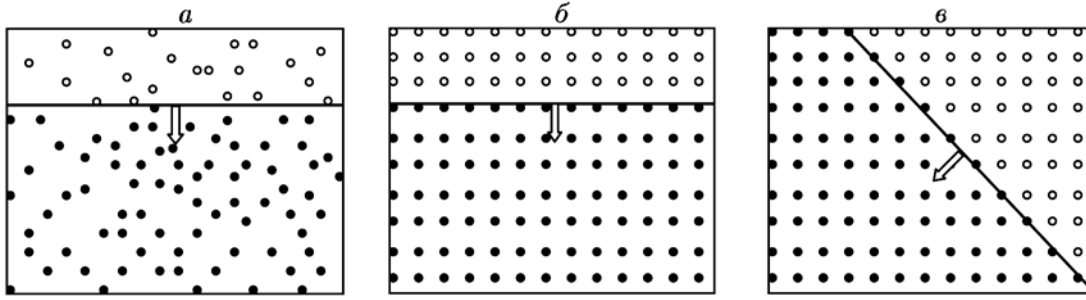


Рис. 2. Схема системы:

точки — дискретные источники тепла, распределенные на поверхности пленки (фольги); *a* — случайная система; *b*, *в* — периодическая система при направлении распространения волны горения параллельно линиям сетки (*b*) и под углом 45° к ним (*в*); линии — средний фронт горения, стрелки — направление распространения фронта, светлые кружки — сгоревшие очаги, темные — несгоревшие

водности, удельная теплоемкость и плотность материала пленки, h — толщина пленки, Q_i — количество тепла, которое подводится к пленке при сгорании i -го очага, \mathbf{r}_i — координата i -го очага на поверхности пленки, $\mathbf{r} = (x, y)$ — координаты на поверхности пленки, t_i — момент воспламенения i -го очага, $\delta(t)$ — дельта-функция, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

Отметим, что подводимое к пленке тепло Q_i не равно теплу, выделившемуся при сгорании одного очага, так как часть его рассеется в окружающей среде за счет разлета продуктов сгорания очага и пленки и за счет теплопроводности окружающей среды.

Для неограниченной пленки уравнение (1) имеет простое решение

$$T(t, x, y) - T_0 = \frac{1}{c\rho h} \sum_{k(t)} \frac{Q_k}{4\pi\alpha(t - t_k)} \times \exp\left(-\frac{(x - x_k)^2 + (y - y_k)^2}{4\alpha(t - t_k)}\right), \quad (2)$$

где T_0 — начальная температура пленки, суммирование проводится по всем очагам k , воспламенившимся к моменту t .

Перейдем к безразмерным переменным. Введем безразмерную температуру

$$\theta = \frac{c\rho h}{n\langle Q_i \rangle} (T - T_0) \quad (3)$$

или

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_{ad} - T_0}, \quad (3a)$$

где $T_{ad} = T_0 + \frac{1}{c\rho h} n\langle Q_i \rangle$ — адиабатическая

температура системы, $\langle Q_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_i$ — сред-

ний тепловой эффект сгорания одного очага, $n = N/S$ — концентрация очагов на поверхности пленки, имеющей площадь S . Для безразмерных координат на поверхности пленки и безразмерного времени сохраним прежние обозначения (x, y) и t соответственно; в качестве масштаба длины выберем $l_0 = n^{-1/2}$, а в качестве масштаба времени — $\tau = l_0^2/\alpha = (n\alpha)^{-1}$. Тогда

$$x \rightarrow xn^{1/2}, \quad y \rightarrow yn^{1/2}, \quad t \rightarrow n\alpha t. \quad (4)$$

В безразмерных координатах концентрация очагов на поверхности пленки равна единице.

В безразмерных переменных решение (2) принимает вид

$$\theta(t, x, y) = \sum_{k(t)} \frac{q_k}{4\pi(t - t_k)} \times \exp\left(-\frac{(x - x_k)^2 + (y - y_k)^2}{4(t - t_k)}\right), \quad (5)$$

где $q_k = Q_k/\langle Q_k \rangle$.

В рассматриваемой модели очаг на поверхности пленки воспламеняется, если его температура достигает значения T_{ign} . Будем считать, что температура T_{ign} одинакова для всех очагов и является постоянной характеристикой рассматриваемой системы. Тепловой инерционностью очага пренебрегаем, полагая, что его

температура всегда равна температуре пленки в месте нахождения очага.

Введя безразмерную температуру воспламенения очага

$$\theta_{ign} = \frac{T_{ign} - T_0}{T_{ad} - T_0} \quad (6)$$

или

$$\theta_{ign} = \frac{c\rho h}{n\langle Q_i \rangle} (T_{ign} - T_0), \quad (6a)$$

получим условие воспламенения i -го очага в безразмерном виде

$$\theta_{ign} = \sum_{k(t)} \frac{q_k}{4\pi(t_i - t_k)} \times \exp\left(-\frac{(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2}{4(t_i - t_k)}\right). \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет найти момент воспламенения i -го очага t_i , если известны все очаги, воспламенившиеся к этому моменту времени. Уравнение (7) имеет множество решений; моментом воспламенения i -го очага будет наименьшее решение t_i . После воспламенения очаг включается в множество $k(t)$, по которому проводится суммирование в (7). Данная модель является обобщением одномерной модели [4–6] на случай двумерных систем с распределенными очагами.

В реальных условиях наночастицы окислителя распределены по поверхности теплопроводящей пленки случайно; уравнение (7) при этом может быть решено только численно: последовательно от очага к очагу. Однако в качестве простой модели представляет интерес рассмотреть горение системы с периодическим расположением очагов на поверхности пленки. В этом случае решение можно получить аналитически.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Рассмотрим периодическую систему, в которой все очаги одинаковы ($q_k = 1$, т. е. $\langle Q_k \rangle = Q_0$ — одинаковое для всех очагов) и расположены на поверхности пленки в узлах сетки с квадратными ячейками с шагом l_0 . Безразмерные координаты очагов принимают дискретные значения $x_k = i_k$, $y_k = j_k$, где $i_k, j_k = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$

Необходимо иметь в виду, что даже при одном и том же периодическом расположении очагов на поверхности пленки направление распространения волны горения может быть разным (см. рис. 2, б, в), что приведет к разным скоростям горения системы.

1. Рассмотрим случай, когда фронт горения распространяется параллельно линиям сетки, в узлах которой находятся очаги (см. рис. 2, б).

В этом случае все частицы, оказавшиеся на фронте горения, воспламеняются одновременно. Горение распространяется в виде скачкообразного перемещения фронта с одного слоя частиц на следующий. При стационарном горении интервал между воспламенением соседних слоев частиц одинаковый для всех слоев. Скорость горения в этом случае определяется как

$$u = \frac{l_0}{t_i - t_{i-1}}$$

и не зависит от i .

Безразмерная скорость горения $\omega = ul_0/\alpha$ связана с безразмерным временем воспламенения очагов соотношением

$$\omega = \frac{1}{t_i - t_{i-1}}.$$

Для определенности примем, что горение распространяется вдоль оси x . Тогда для рассматриваемой периодической системы

$$t_k = x_k/\omega.$$

Уравнение (7) принимает вид

$$\theta_{ign} = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{\omega}{4\pi k} \exp\left(-\omega \frac{k^2 + j^2}{4k}\right). \quad (8)$$

Это уравнение определяет стационарную скорость горения ω при заданном значении параметра θ_{ign} .

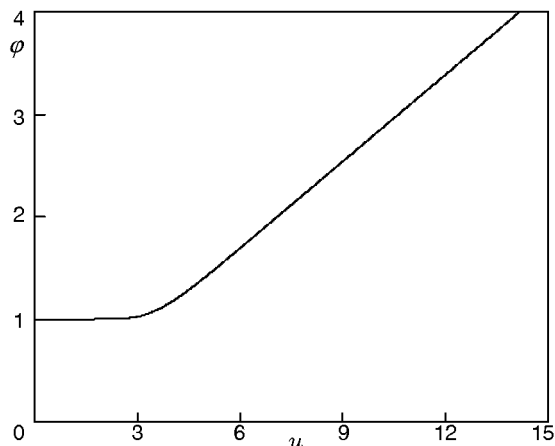
Введем функцию

$$\varphi(u) = \frac{u}{\sqrt{4\pi}} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{u^2 j^2}{4}\right) \quad (9)$$

или

$$\varphi(u) = \frac{u}{\sqrt{4\pi}} \left[1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{u^2 j^2}{4}\right) \right]. \quad (9a)$$

График функции (9) показан на рис. 3. Функция $\varphi(u)$ имеет «пороговый» характер: $\varphi(u) \approx 1$

Рис. 3. Функция $\varphi(u)$

при $u < 2.8$; $\varphi(u) \approx u/\sqrt{4\pi}$ при $u > 3$. Такая зависимость характерна для многих процессов, например для фазовых переходов второго рода, эрозийного горения порохов и т. д. Для их описания обычно используют кусочно-линейные зависимости. В отличие от них, функция $\varphi(u)$ является непрерывной и позволяет описывать такие процессы единой зависимостью во всем диапазоне изменения аргумента.

С учетом (9) уравнение (8) можно записать в виде

$$2\sqrt{\pi}\theta_{ign} = \sqrt{\omega} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{k}} \varphi\left(\sqrt{\frac{\omega}{k}}\right) \exp\left(-\frac{\omega k}{4}\right). \quad (10)$$

Уравнение (10) описывает зависимость безразмерной скорости стационарного распространения плоской волны горения ω по двумерной системе очагов от безразмерной температуры воспламенения очагов θ_{ign} . Примечательным свойством этой модели является то, что стационарная безразмерная скорость горения зависит от единственного безразмерного параметра θ_{ign} , являющегося комплексной характеристикой, учитывающей «кинетику» очага (через параметры T_{ign} и Q_0), теплофизические характеристики пленки (через параметры α и $c\rho$) и структуру системы (через концентрацию очагов на поверхности пленки n и толщину пленки h).

Зависимость $\omega(\theta_{ign})$ для рассматриваемого случая показана на рис. 4 (линия 1). Отметим, что при $\theta_{ign} \rightarrow 0$ безразмерная скорость волны горения $\omega \rightarrow \infty$.

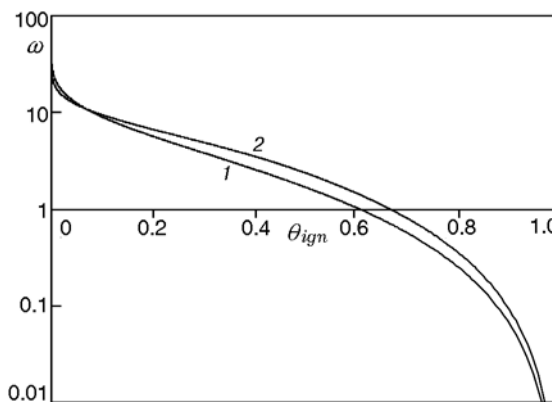


Рис. 4. Зависимость безразмерной скорости горения двумерной периодической системы от безразмерной температуры воспламенения очагов:

1 — распространение фронта горения параллельно линиям сетки, в узлах которой находятся очаги, 2 — под углом 45° к линиям сетки

Если $\varphi(\sqrt{\omega/k}) = 1$ для всех k , уравнение (10) переходит в соответствующее уравнение для одномерной системы очагов [4–6]. Из анализа функции $\varphi(u)$ (см. рис. 3) следует, что это происходит при

$$\omega < 7.8. \quad (11)$$

Таким образом, при условии (11) скорость стационарного распространения плоской волны горения по пленке с периодической системой очагов совпадает со скоростью стационарного распространения волны горения по одномерной периодической системе очагов. При выполнении условия (11) двумерные эффекты не оказывают влияния на распространение плоской волны горения. Незначительные расхождения с одномерной теорией [4, 5] наблюдаются при $\omega > 9$. В этом случае безразмерная скорость горения ω для двумерной системы очагов несколько выше, чем для одномерной с тем же значением параметра θ_{ign} .

Отметим, что хотя полученное стационарное решение формально справедливо во всем диапазоне $\theta_{ign} = 0 \div 1$, более детальный анализ показывает [4, 5], что при некотором значении $\theta_{ign} = \theta_{ign1}$ стационарный режим распространения реакции становится неустойчивым и сменяется новым колебательным режимом, который при $\theta_{ign} = \theta_{ign2}$ также становится неустойчивым и сменяется более сложным нестационарным режимом. Такая последовательность бифуркаций повторяется при уве-

личении температуры θ_{ign} , при этом переход от одного режима к более сложному всегда происходит в результате бифуркаций удвоения периода. При $\theta_{ign} = \theta_{ign\infty}$ процесс распространения реакции становится полностью случайным, а при $\theta_{ign} = \theta_{ign}^{cr}$ горение системы становится невозможным, θ_{ign}^{cr} незначительно превышает $\theta_{ign\infty}$. Хотя описанная схема бифуркаций получена для одномерной системы [4, 5], можно ожидать, что она останется качественно справедливой и для пространственной системы очагов, в частности для рассматриваемой двумерной системы.

Одной из важных характеристик горения является температурная чувствительность скорости горения, которая определяется соотношением

$$\beta = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0} = \frac{\partial \ln \omega}{\partial T_0}. \quad (12)$$

Будем приближенно считать, что параметры системы (T_{ign} , Q_0 , $c\rho$, \varkappa) не зависят от начальной температуры. Тогда единственным параметром, в который входит T_0 , будет θ_{ign} (6а). В этом случае

$$\beta = \frac{\partial \ln \omega}{\partial \theta_{ign}} \frac{\partial \theta_{ign}}{\partial T_0}, \quad (13)$$

где

$$\frac{\partial \theta_{ign}}{\partial T_0} = -\frac{c\rho h}{nQ_0}. \quad (14)$$

Анализ зависимости $\omega(\theta_{ign})$ для стационарного процесса (рис. 5) показывает, что в области $0.1 < \theta_{ign} < 0.5 \approx \theta_{ign1}$ она может быть аппроксимирована функцией

$$\omega = 13 \exp(-4.1\theta_{ign}). \quad (15)$$

Тогда для температурной чувствительности скорости горения (13) с учетом (14) получим соотношение

$$\beta = 4.1 \frac{c\rho h}{nQ_0}. \quad (16)$$

Таким образом, температурная чувствительность скорости горения рассматриваемой системы является ее постоянной характеристикой, зависящей от теплофизических свойств пленки ($c\rho$), ее толщины h , концентрации очагов на поверхности пленки n и теплового эффекта сгорания очагов Q_0 . Температурная чувствительность скорости горения уменьшается

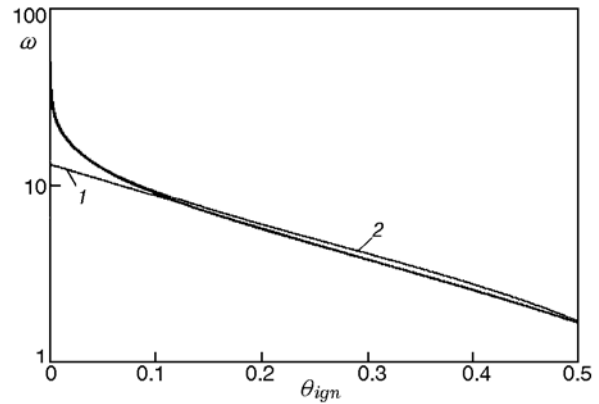


Рис. 5. Точное решение уравнения (10) и его аппроксимации:

толстая линия — точное решение, 1 — аппроксимация (15), 2 — аппроксимация (17)

с уменьшением толщины пленки и с увеличением теплового эффекта сгорания очагов и концентрации очагов на поверхности пленки.

В широком диапазоне $0.001 < \theta_{ign} < 0.5$ можно использовать аппроксимацию (см. рис. 5)

$$\omega = -4.7 \ln \theta_{ign} - 1.54. \quad (17)$$

В этом случае температурная чувствительность уже не будет постоянной характеристикой системы, а будет изменяться в зависимости от θ_{ign} :

$$\beta = 4.7 \frac{c\rho h}{nQ_0} \frac{1}{\omega \theta_{ign}}. \quad (18)$$

Зависимость $\beta(\theta_{ign})$, рассчитанная по формулам (17), (18), приведена на рис. 6.

Температурная чувствительность, как и скорость горения, резко возрастает в области малых значений $\theta_{ign} < 0.1$.

2. Рассмотрим случай, когда фронт горения распространяется под углом 45° к линиям сетки, в узлах которой находятся очаги (см. рис. 2, в).

В этом случае фронт по-прежнему перемещается скачком от одного слоя частиц к другому; при каждом таком скачке фронт проходит расстояние, равное $1/\sqrt{2}$ (в безразмерных переменных). Обозначим интервал времени между соседними перемещениями фронта через τ . Тогда $t_k = k\tau$, где номер равен координате точки пересечения фронта с осью x . Так как все точки на фронте горения находятся в одинаковых условиях (фронт по-прежнему счита-

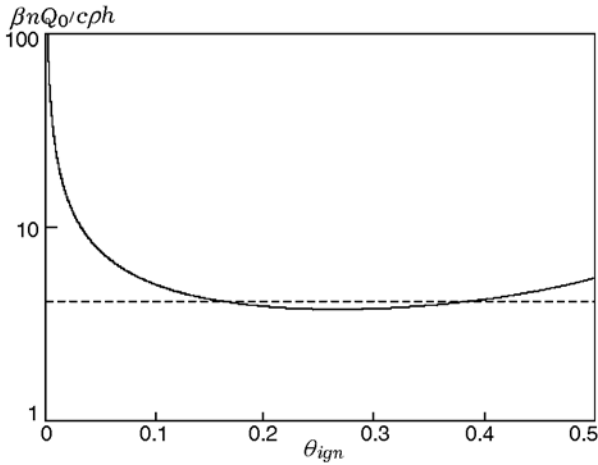


Рис. 6. Зависимость $\beta(\theta_{ign})$ для фронта, распространяющегося параллельно линиям сетки, в узлах которой находятся источники: сплошная линия — зависимость (17), (18), штриховая — зависимость (15), (16)

ется плоским, а горение стационарным), возьмем для рассмотрения, например, точку $x_i = i$, $y_i = 0$. Тогда суммирование в (7) будет проводиться по всем точкам $(x_k = k - j, y_k = k)$ при $k = -\infty, \dots, i - 1$ и $j = -\infty, \dots, \infty$. В результате (7) принимает следующий вид (все источники по-прежнему считаются одинаковыми, т. е. $q_k = 1$):

$$\theta_{ign} = \sum_{k=-\infty}^{i-1} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{1}{4\pi\tau(i-k)} \times \exp\left[-\frac{(i-k+j)^2 + j^2}{4\tau(i-k)}\right], \quad (19)$$

или, меняя переменные, получим

$$\theta_{ign} = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{1}{4\pi\tau k} \exp\left[-\frac{(k+j)^2 + j^2}{4\tau k}\right]. \quad (20)$$

Скорость горения (скорость нормального перемещения фронта) в данном случае равна

$$\omega = \frac{1}{\tau\sqrt{2}}. \quad (21)$$

Решение уравнения (20), (21) приведено на рис. 4 (линия 2). Видно, что в диапазоне $\theta_{ign} > 0.1$ скорость горения в случае распространения фронта под углом 45° к линиям сетки, в узлах которой находятся очаги, выше, чем

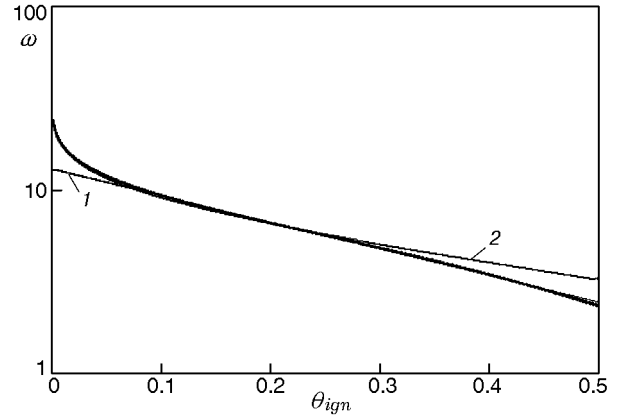


Рис. 7. Точное решение уравнения (20), (21) и его аппроксимации:

толстая линия — точное решение, 1 — аппроксимация (22), 2 — аппроксимация (23)

при распространении фронта параллельно линиями сетки при тех же значениях θ_{ign} . Отметим, что скорость горения двумерной периодической системы практически совпадает со скоростью горения одномерной периодической системы [4, 5] только в том случае, когда фронт распространяется параллельно линиям сетки.

Анализ зависимости $\omega(\theta_{ign})$ для стационарного процесса (см. рис. 4, линия 2) показывает, что в области $0.1 < \theta_{ign} < 0.5 \approx \theta_{ign}^{cr}$ она может быть аппроксимирована функцией (рис. 7)

$$\omega = 13 \exp(-3.33\theta_{ign}), \quad (22)$$

а в области $\theta_{ign} < 0.2$ — зависимостью

$$\omega = -3.6 \ln \theta_{ign} + 0.79. \quad (23)$$

Соответственно, температурная чувствительность скорости горения (13) в диапазоне $0.1 < \theta_{ign} < 0.5$ будет приближенно постоянной, равной

$$\beta = 3.33 \frac{c\rho h}{nQ_0}, \quad (24)$$

в то время как в диапазоне $\theta_{ign} < 0.2$ она зависит от θ_{ign} и определяется соотношением

$$\beta = 3.6 \frac{c\rho h}{nQ_0} \frac{1}{\omega\theta_{ign}}. \quad (25)$$

Зависимость $\beta(\theta_{ign})$, рассчитанная по формуле (23), (25), приведена на рис. 8.

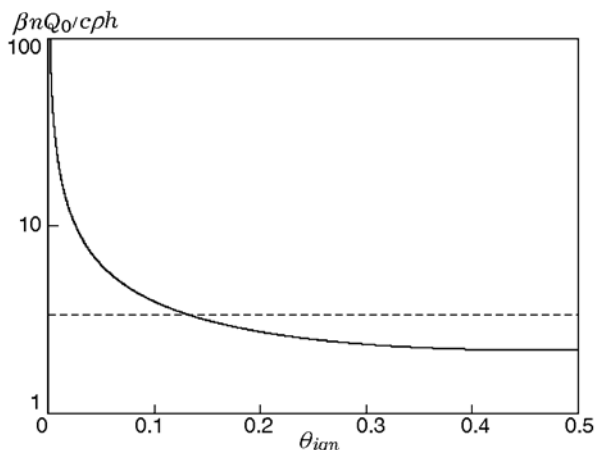


Рис. 8. Зависимость $\beta(\theta_{ign})$ для фронта, распространяющегося под углом 45° к линиям сетки, в узлах которой находятся источники: сплошная линия — зависимость (23), (25), штриховая — зависимость (22), (24)

ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренные выше случаи распространения фронта горения параллельно линиям сетки и под углом 45° к ним являются предельными случаями для стационарного горения в периодической системе. При произвольном угле наклона фронта к линиям сетки скорость горения будет лежать между полученными выше значениями (см. рис. 4, линии 1 и 2).

Как было сказано выше, распространение реакции в системе с дискретными очагами возможно только в тех случаях, когда $\theta_{ign} < \theta_{ign}^{cr}$. Для периодической системы $\theta_{ign}^{cr} \approx 0.5$, а для неупорядоченной системы $\theta_{ign}^{cr} \approx 0.45$ [4–6].

Таким образом, горение рассматриваемой периодической системы возможно только при условии $\frac{c\rho h}{nQ_0}(T_{ign} - T_0) < 0.5$. Отсюда следует:

(i) при заданных параметрах c , ρ , n , Q_0 , T_{ign} , T_0 существует предельная толщина пленки

$$h_{cr} = \frac{1}{2} \frac{nQ_0}{c\rho(T_{ign} - T_0)},$$

такая что при $h > h_{cr}$ самостоятельное горение системы становится невозможным;

(ii) при заданных параметрах h , c , ρ , Q_0 , T_{ign} , T_0 существует предельная концентрация очагов

$$n_{cr} = \frac{2c\rho h}{Q_0}(T_{ign} - T_0),$$

такая что при $n < n_{cr}$ самостоятельное горение системы становится невозможным;

(iii) при заданных параметрах h , c , ρ , n , Q_0 , T_{ign} существует нижняя температурная граница самоподдерживающегося горения

$$T_{0\min} = T_{ign} - \frac{1}{2} \frac{nQ_0}{c\rho h},$$

такая что при $T_0 < T_{0\min}$ самостоятельное горение системы становится невозможным.

Температура воспламенения T_{ign} механоактивированных смесей окислитель — металл может быть существенно снижена по сравнению с обычными смесями за счет увеличения дефектов кристаллической решетки и образования активированного слоя на поверхности наночастиц и пленки (в экспериментах — металлических чешуек). Так, например, если температура начала реакции смесей порошков микронного размера $Al + MoO_3$ близка к температуре плавления алюминия ($\approx 650^\circ C$), то для механоактивированных смесей T_{ign} может быть снижена до $300^\circ C$ [1, 2].

Отметим, что скорость горения неупорядоченных систем может быть существенно меньше скорости горения периодической системы при тех же средних концентрациях очагов [5, 6].

В «размерных» переменных скорость горения рассматриваемой системы

$$u = \varkappa/l_0\omega.$$

Масштаб скорости горения $\varkappa/l_0 = \varkappa n^{1/2}$ для разных материалов пленки и разных расстояний l_0 между очагами приведен в таблице.

Реальная скорость горения системы может превышать значения, представленные в таблице, поскольку безразмерная скорость горения ω при малых θ_{ign} может принимать большие значения (см. рис. 4). Так, например, $\omega = 2 \div 10$ в диапазоне $\theta_{ign} = 0.05 \div 0.5$ (см. рис. 4).

Вещество пленки	\varkappa , $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$	Масштаб скорости горения системы \varkappa/l_0 , м/с, с шагом между очагами l_0		
		1 мкм	100 нм	50 нм
Cu	1.12	112	1 120	2 240
Al	0.84	84	840	1 680
Mg	0.68	68	680	1 360
C	0.036	4	36	72

Из проведенного анализа следует, что, создавая большую концентрацию очагов (малые l_0) на поверхности пленки, теоретически можно достичь очень высокой скорости горения.

Отметим, что дополнительное ускорение горения может происходить за счет разогрева пленки в собственных газообразных продуктах горения, так как система имеет высокую чувствительность скорости горения к изменению начальной температуры (16), (24). В частности, это может приводить к самоускорению горения.

Из таблицы видно, что применение медной пленки вместо алюминиевой теоретически позволяет достигнуть большей скорости горения (на $\approx 30\%$). Однако этот вывод неоднозначный, так как медь дает меньший тепловой эффект в реакции с окислителем (очагами), что может увеличить θ_{ign} и, как следствие, уменьшить безразмерную скорость горения ω .

Отметим, что область применения данной теории ограничена относительно медленным горением. В самом деле, теория рассматривает мгновенное сгорание очага сразу после его воспламенения. Это допущение справедливо при относительно низкой скорости горения системы. Если же скорость высока, время между воспламенением соседних очагов может стать соизмеримым с временем сгорания самого очага, и время сгорания очага не может считаться мгновенным. Если τ — характерное время сгорания очага, то область применимости данной теории ограничена условием

$$\alpha\tau/l_0^2 = \alpha n\tau \ll 1.$$

Если это условие нарушается, нужно учитывать конечную скорость сгорания очага. Для алюминиевой фольги ($\alpha \approx 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$) $\tau < 10$ нс при $l_0 = 1$ мкм, что согласуется с экспериментальными данными [2]. Таким образом, для нанокompозита на основе алюминиевой фольги при $l_0 < 1$ мкм необходимо учитывать конечную скорость сгорания очага, однако и в этом случае приведенные в таблице значения остаются справедливыми по порядку величины для масштаба скорости горения.

ВЫВОДЫ

Предложенная модель горения нанокompозита, состоящего из теплопроводящей пленки

с распределенными по поверхности частицами окислителя, позволяет качественно объяснить высокую скорость горения механоактивированных композитов [2, 3] и понять механизм влияния механоактивации на горение порошковых смесей и переход горения в детонацию. Так, при механоактивации смеси изменяются: (i) толщина пленки (хлопьев) h за счет «раскатывания» исходных частиц, (ii) концентрация химически активных очагов на поверхности пленки n , (iii) размеры очагов, определяющие тепловой эффект Q_0 . Все это влияет на скорость горения и ее чувствительность к температуре, которая является дополнительным фактором, способствующим самоускорению горения и переходу в детонацию.

Нам представляется, что именно с этим связано существенное повышение скорости горения механоактивированных смесей. В литературе обсуждается возможность химической активации поверхностного слоя частиц при механической активации смеси за счет создания дефектов и метастабильных термодинамических состояний, однако, по нашему мнению, эти эффекты являются вторичными.

В то же время представляет определенный практический интерес проверка этой модели в реальном эксперименте с различным распределением частиц или капель окислителя на поверхности тонкой металлической пленки. Меняя концентрацию и размеры частиц окислителя, а также толщину фольги, можно получать заранее заданные скорости горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Walter K. C., Pesiri D. R., Wilson D. E.** Manufacturing and performance of nanometric Al/MoO₃ energetic materials // J. Propul. Power. — 2007. — V. 23, N 4. — P. 645–650.
2. **Dolgorodov A. Yu., Streletskii A. N., Kolbanov I. V., Makhov M. N.** Influence of particle sizes on the properties of mechanoactivated Al/MoO₃ thermite mixtures // Thirty-Fifth Intern. Pyrotechnics Seminar / F. J. Schelling (Ed.). — Fort Collins, Colorado, 2008. — P. 169–173.
3. **Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Колбанов И. В., Стрелецкий А. Н.** Состав пиротехнический механоактивированный: пат. РФ RU 2235085. — Оpubл. 27.08.2004, бюл. № 24.
4. **Рашковский С. А.** Очаговое горение гетерогенных конденсированных смесей. Тепловая перколяция // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 1. — С. 41–54.
5. **Rashkovskiy S. A., Kumar G. M., Tewari S. P.** One-dimensional discrete combustion wave

in periodic and random systems // Combust. Sci. Technol. — 2010. — V. 182, N 8. — P. 1009–1028.
6. **Bharath N. T., Rashkovskiy S. A., Tewari S. P., Kumar G. M.** Dynamical and statisti-

cal behavior of discrete combustion waves: A theoretical and numerical study // Phys. Rev. E. — 2013. — V. 87. — 042804 (1–15).

*Поступила в редакцию 28/XI 2013 г.,
в окончательном варианте — 3/X 2014 г.*
