

УДК 662.612:32

## К ТЕОРИИ ЗАЖИГАНИЯ, ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ

**А. В. Фёдоров**

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск  
fedorov@itam.nsc.ru

Приведен обзор некоторых исследований, выполненных в области механики реагирующих гетерогенных сред с микро- и наноструктурой в ИТПМ СО РАН. Содержится также ряд новых результатов.

Ключевые слова: математическое моделирование, наночастицы, молекулярная динамика, гетерогенная детонация, подавление детонации, смесь газа и реагирующих/инертных частиц.

DOI 10.15372/FGV20180311

### ВВЕДЕНИЕ

В ИТПМ СО РАН успешно занимаются вопросами физико-математического моделирования плавления наночастиц Al, Fe. Для описания этого процесса использовались методы молекулярной динамики. Полученные численные данные по температуре плавления, теплоемкости, коэффициенту теплопередачи и некоторым другим параметрам плавящихся наночастиц показали хорошее их соответствие эксперименту. Позднее для описания процесса плавления металлических наночастиц были предложены новые феноменологические физико-математические модели. Возникающие начально-краевые задачи относятся к типу неклассических задач Стефана. Эти модели учитывали экспериментально наблюдаемый факт снижения температуры плавления с уменьшением радиуса частиц. Впервые были обнаружены двухфронтовые моды плавления для тепловых полей плоских, цилиндрических и сферических частиц. Эти фронты обусловлены зависимостью точки плавления и теплоемкости от радиуса частиц. При этом один фронт распространяется от внешней поверхности частицы, а второй возникает в ее внутренней области. Установлена также упорядоченность образцов различной симметрии по времени плавления (в порядке уменьшения — пластина, цилиндр, сферическая частица) и получены соответствующие приближенные зависимости этого параметра от размера частиц.

В статье представлена также иерархия моделей для описания воспламенения и горения микро- и наночастиц, полученная с позиций механики реагирующих гетерогенных сред. Это позволило определить время воспламенения и горения частиц разного размера при разных температурах и давлениях окружающей среды. Сравнение с некоторыми имеющимися экспериментальными данными показало адекватность моделей. В проводимых исследованиях также было уделено внимание проблеме подавления детонации облаками инертных твердых частиц различных размеров.

### ЗАМЕЧАНИЕ О ДВУХ ТИПАХ ОПИСАНИЯ НАГРЕВА НАНОЧАСТИЦ

Физико-математическое моделирование различных процессов в наночастицах при их нагревании представляет значительный интерес благодаря определенным уникальным свойствам, проявляемым этими объектами. Существует несколько подходов к моделированию их поведения при различных способах нагружения (силовом, энергетическом и др.). Мы использовали два из них: метод молекулярной динамики и феноменологический подход механики гетерогенных сред. Действительно, представляет интерес применить метод молекулярной динамики для получения характерных термодинамических параметров наносистем, с тем чтобы впоследствии использовать их в менее вычислительно затратных феноменологических моделях.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-00010).

© Фёдоров А. В., 2018.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА НАНОЧАСТИЦ

В [1] нами была предложена модель плавления металлических наночастиц в рамках однофазной задачи Стефана, которая позволяет описать экспериментально установленный факт уменьшения температуры плавления с уменьшением радиуса частиц. Показано, что динамика температурных полей в процессах плавления наночастиц алюминия и золота, рассчитанная на основе однофазных и двухфазных подходов, находится в разумном согласии. Получены зависимости времени плавления наночастиц алюминия и золота от радиуса частицы и температуры окружающей среды. В нашем более позднем исследовании плавления наночастиц алюминия [2] была предложена и верифицирована полуэмпирическая математическая модель молекулярной динамики со склеивающим потенциалом, которая адекватно описывала тепловую историю частиц размером  $2 \div 8$  нм. На основе этой модели были определены удельная теплоемкость частиц и теплота фазового перехода в зависимости от размера частиц и температуры. С увеличением размера частиц эти зависимости, как было установлено, стремятся к предельной функции, которая описывает эти параметры частицы в массивном образце. Расчет времени плавления наночастиц алюминия методом молекулярной динамики и по феноменологической модели показал близость полученных результатов.

В [3] описана методика расчета процесса плавления нанокристаллов алюминия размером  $2 \div 8$  нм в рамках молекулярной динамики с использованием потенциала внедренного атома и программного пакета DL POLY Classic [4] и в параметризации Х. Шэнга [5]. Среди других аспектов в [3] была обоснована наша предыдущая полуэмпирическая модель [2], разработанная для описания, в том числе, зависимости температуры плавления кристалла от его размера. Полученные значения теплоемкости обеспечивают качественно правильное описание их зависимостей от температуры и размера кристалла.

Далее рассмотрим нанокристалл металла, расположенный в термостате Эванса [6, 7]. На рис. 1 представлены результаты расчета теплоемкости  $c$ . По мере увеличения размера частиц пик кривой теплоемкости, соответствующий точке плавления, уменьшается, а теплоемкость стремится к значению, соответствующему объемному образцу. Для определения тепло-

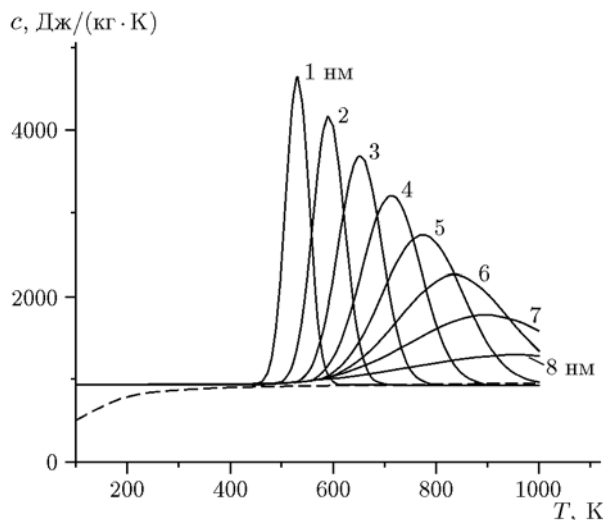


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры и размера частиц:

числа — размеры частиц, штриховая линия — удельная теплоемкость массивного образца

проводности  $\lambda$  мы использовали равновесный метод, основанный на формализме Грина — Кубо [8–10].

На рис. 2 показаны результаты наших расчетов теплопроводности в зависимости от температуры для наночастиц алюминия размером 3 и 7 нм (кривые 1, 2), а также для массивного образца (кривая 3). По мере увеличения тем-

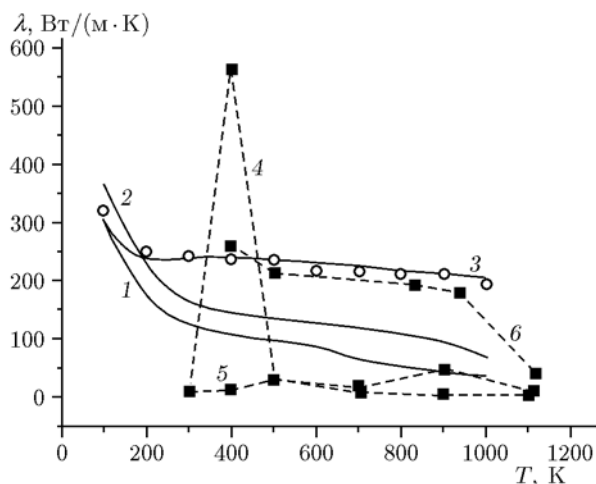


Рис. 2. Теплопроводность в зависимости от температуры:

1–3 — данные авторов для частиц размером 3 (1) и 7 нм (2) и для массивного образца (3); 4–6 — данные [12] для кластеров, состоящих из 500 (4) и 256 молекул (5) и для массивного образца (6)

пературы теплопроводность уменьшается, что можно объяснить рассеянием фононов в металлах [11]. С другой стороны, по мере увеличения размера наночастиц теплопроводность приближается к величине, соответствующей ее значению для массивного образца снизу. Результаты моделирования теплопроводности массивного образца хорошо согласуются с экспериментальными данными (кривая 3). Различие между нашими результатами и полученными в [12] можно объяснить тем, что в [12] использовали потенциал Саттона — Чена, что дает неадекватное описание температуры плавления в зависимости от размера частиц, как было продемонстрировано в [13].

В [14–16] представлены модели молекулярной динамики нагрева железа, никеля и других металлов. В [17] нами исследован нагрев железных сферических наночастиц с количеством атомов от 2 000 до 56 781, определены значения теплоемкости и теплопроводности. В этой статье приведены также некоторые результаты, касающиеся температуры плавления, в том числе найденный эмпирический коэффициент для ее описания в зависимости от радиуса частицы. Теплоемкость и теплопроводность частиц железа представлены в аналитической форме.

В [18, 19], основываясь на феноменологическом подходе, в рамках неклассической однофазной задачи Стефана в модели с теплофизическими параметрами, полученными методом молекулярной динамики, нами определена термическая история плавящейся частицы в зависимости от ее размера и температуры. Выявлен двухфронтный режим плавления наночастиц («слоистый торт»), индуцированный скейлингом.

### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ, ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ

В [20] нами была разработана математическая модель процесса горения наночастицы Al диаметром 80 нм в кислороде и воздухе. Модель адекватно описывает время горения в диапазонах начальных давлений  $p_0 = 8 \div 32$  атм и температур  $T_0 = 1\,200 \div 2\,200$  К с изменением доли кислорода в смеси от 10 до 50 %. В [21] представлена физико-математическая модель воспламенения суспензий частиц алюминия в динамических условиях, включая плавление, низкотемпературное окисление алюминия

и полиморфное превращение оксидной пленки. Проверка модели основана на экспериментальных данных о предельных температурах и задержках воспламенения суспензий частиц алюминия в ударных и детонационных волнах. Применимость приведенных моделей (без учета плавления и предварительного окисления) при адекватном температурном критерии, который обеспечивает идентичные задержки зажигания, продемонстрирована на основе анализа тепловой динамики смеси. Получены зависимости температуры воспламенения от параметров ударной волны, размера и концентрации частиц, содержания окислителя. Выведены формулы, которые выражают зависимость температуры воспламенения от текущей температуры газа. Найдены определяющие параметры модели для суспензий частиц в воздухе и кислороде.

В работах [22–24] исследовались проблемы дифракции детонационных волн в смеси частиц газа и алюминия. Численно описано распространение гетерогенной детонации в смеси кислорода и мелких частиц алюминия в плоском канале с расширяющимся участком образующей. Определены возможные сценарии эволюции этого детонационного течения после его перехода в расширяющуюся часть канала. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведен один из возможных типов ячеистого течения [22]. Вы-

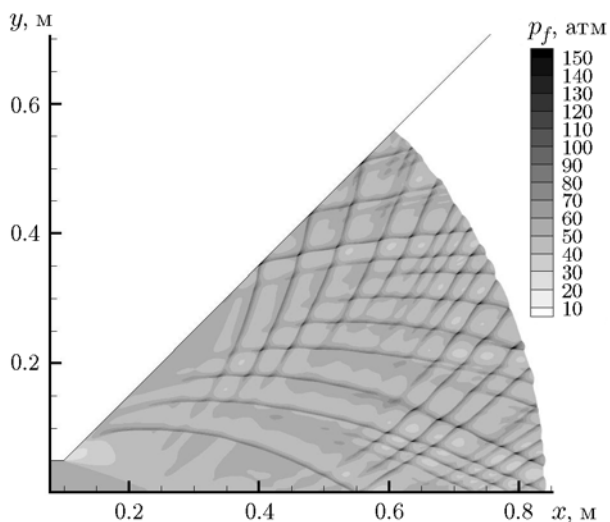


Рис. 3. Детонационные волны в канале высотой 0.05 м с углом расширения  $45^\circ$  (диаметр частиц 2 мкм). Шлирен-фотографии в момент времени 0.26 мс

явлено влияние размера частиц и геометрии канала на распространение/разрушение детонации. Ячеистая детонация, вначале формирующаяся в канале постоянной геометрии, затем переходила в течение с измененным размером ячейки в ходе установления устойчивого режима распространения. Отметим, что размер ячейки в устойчивых режимах был инвариантен относительно процесса формирования детонационного потока.

Подавление детонации является важной проблемой безопасности объектов, связанных с огнеопасной средой. Детонация может происходить в ограниченном пространстве, заполненном воспламеняющимися парами или пылью, при транспортировке легковоспламеняющихся паров или пыли в канале, в котором пламя может перейти в детонацию. Несмотря на то, что важно предотвращать детонацию, устраняя источник воспламенения и уменьшая накопление легковоспламеняющейся массы, не менее важно подавлять детонацию, чтобы ограничить повреждение оборудования, операторов и окружающей среды. Эффективным способом контроля и модификации процессов горения и детонации в газообразных и гетерогенных системах является добавление химически инертных твердых частиц. Некоторые математические модели для описания подавления волн детонации в смеси метан/водород/силан представлены в [25–27]. В этих работах были определены концентрационные пределы в зависимости от объемной концентрации частиц, их размера, времени задержки воспламенения комбинированных смесей и т. п. На основе предложенных физико-математических моделей механики двухскоростных двухтемпературных континуумов для описания процессов распространения, ослабления и подавления детонации в силановоздушной смеси инертными микро- и наночастицами найдены зависимости дефицита скорости детонации от размера и концентрации инертных микро- и наночастиц. Выявлено, что в газовзвесах с наночастицами существуют те же типы детонационных течений, что и в газовзвесах микрочастиц: 1) стационарное распространение ослабленной детонационной волны при скоростях, меньших скорости Чепмена — Жуге; 2) подавление детонационной волны. Если в газовзвесах водород — кислород с частицами диаметром 1 мкм и метан — кислород с частицами диаметром 10 нм ÷ 1 мкм вблизи концентрационного предела реализует-

ся галопирующий режим распространения детонационной волны, то в силановоздушной смеси он отсутствует. Показано, что в случае подавления детонационной волны наночастицами также наблюдается ее распад на замороженную ударную волну и отстающий от нее фронт воспламенения и горения, т. е. механизмы подавления детонации микро- и наночастицами близки. Близки также пределы детонации в рассматриваемых реагирующих газовых смесях при диаметре частиц 10 нм ÷ 1 мкм. Проведенное сопоставление показало, что уменьшение диаметра частиц менее 100 нм в силановоздушной смеси не приводит к увеличению эффективности подавления детонации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Математическое моделирование плавления наноразмерных частиц металла // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 23–29.
2. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Комплексное моделирование плавления наночастицы алюминия // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 68–75.
3. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Молекулярно-динамическое моделирование плавления наночастиц алюминия методом внедренного атома // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 3. — С. 55–59.
4. **Smith W., Todorov I. T.** A short description of DL POLY // Mol. Simul. — 2006. — V. 32. — P. 935–943.
5. <https://sites.google.com/site/eampotentials/Home>.
6. **Allen M. P., Tildesley D. J.** Computer Simulation of Liquid. — Oxford: Clarendon Press, 1987.
7. **Finnis M. W., Sinclair J. E.** A simple empirical N-body potential for transition metals // Philos. Mag. — 1984. — V. 50, N 1. — P. 45–66.
8. **Green M. S.** Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids // J. Chem. Phys. — 1954. — V. 22. — P. 398–413.
9. **Kubo R.** Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems // J. Phys. Soc. Jpn. — 1957. — V. 12. — P. 570–586.
10. **Rapaport D. C.** The Art of Molecular Dynamics Simulation. — Cambridge Univ. Press, 2004.
11. **McGaughey A. J. H., Kaviani M.** Phonon transport in molecular dynamics simulations: formulation and thermal conductivity prediction // Adv. Heat Transfer. — 2006. — V. 39. — P. 169–255.

12. **Taherkhani F., Rezania H.** Temperature and size dependency of thermal conductivity of aluminum nanocluster // *J. Nanopart. Res.* — 2012. — V. 14. — P. 1222.
13. **Puri P., Yang V.** Effect of particle size on melting of aluminum at nano scales // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111. — P. 11776–11783.
14. **Joshi N. P., Spearot D. E., Bhat D.** Melting of Ni and Fe nanoparticles: a molecular dynamics study with application to carbon nanotube synthesis // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2010. — V. 10. — P. 5587–5593.
15. **Shu Q., Yang Y., Zhai Y.-T., et al.** Size-dependent melting behavior of iron nanoparticles by replica exchange molecular dynamics // *Nanoscale.* — 2012. — V. 4. — P. 6307–6311.
16. **Shibuta Y., Suzuki T.** A molecular dynamics study of the phase transition in bcc metal nanoparticles // *J. Chem. Phys.* — 2008. — V. 129, N 14. — 144102.
17. **Fedorov A. V., Shulgin A. V., Lavruk S. A.** Study of iron nanoparticle melting // *AIP Conf. Proc.* — 2016. — V. 1770. — 030099.
18. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Молекулярно-динамическое и феноменологическое моделирование нагрева нанообъекта алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 45–50.
19. **Федоров А. В., Шульгин А. В., Лаврук С. А.** Описание плавления наноразмерных образцов алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 4. — С. 94–100.
20. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Точечная модель горения наночастиц алюминия в отраженной ударной волне // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 47–51.
21. **Федоров А. В., Хмель Т. А.** Характеристики и критерии воспламенения взвесей частиц алюминия в детонационных процессах // *Физика горения и взрыва.* — 2012. — Т. 48, № 2. — С. 76–88.
22. **Федоров А. В., Хмель Т. А., Лаврук С. А.** Выход волны гетерогенной детонации в канал с линейным расширением. I. Режимы распространения // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 5. — С. 104–114.
23. **Fedorov A. V., Kratova Yu. V., Khmel T. A.** Heterogeneous detonation propagation in channels with abrupt area expansion // *Eighth Intern. Symp. on Hazard, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions, Yokohama, Japan, Sept. 5–10, 2010.*
24. **Khmel T. A., Fedorov A. V., Kratova Yu. V.** Critical conditions of heterogeneous detonation propagation in cylindrical ducts with sudden expansion and exit into an open space // *Proc. of Tenth Intern. Symp. on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions Bergen, Norway, 10–14 June 2014. — GenCon AS, 2014. — P. 1103–1111.*
25. **Fedorov A. V., Fomin P. A., Fomin V. M., Tropin D. A., Chen J. R.** Mathematical Analysis of Detonation Suppression by Inert Particles. — Kaohsiung, Taiwan: Kao Tech Publ., 2012.
26. **Тропин Д. А., Федоров А. В.** Ослабление и подавление детонационных волн в реагирующих газовых смесях облаками инертных микро- и наночастиц // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 82–88.
27. **Федоров А. В., Тропин Д. А., Бедарев И. А.** Математическое моделирование подавления детонации водородокислородной смеси инертными частицами // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 103–115.

*Поступила в редакцию 22/IX 2017 г.*