

ТОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ОТРАЖЕННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЕ

А. В. Фёдоров, А. В. Шульгин

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

Предложена точечная математическая модель процесса горения наночастиц алюминия в смеси кислорода и азота. Явление моделируется в рамках однофазной задачи Стефана. Исследовано влияние давления газа и состава окружающей среды на время горения частиц. Проведена верификация модели по известным экспериментальным зависимостям времени горения от температуры и давления окружающей среды.

Ключевые слова: горение, математическое моделирование, наночастицы, однофазная задача Стефана.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени появились обобщающие работы, в которых исследуются различные проблемы, связанные с поведением наноразмерных частиц, в том числе и химические реакции в смесях окислителя и наноразмерных частиц металлов (см., например, [1, 2]). Внимание к таким исследованиям, в том числе и к вопросам воспламенения и горения подобных частиц, обусловлено несколькими факторами, среди которых возможное возрастание скорости горения твердых ракетных топлив при добавлении наночастиц алюминия. Так, в [3] проведено экспериментальное исследование влияния добавок нано- и микрочастиц алюминия на характеристики различных взрывчатых веществ. С одной стороны, было обнаружено уменьшение скорости детонации в пластиде при добавлении наночастиц алюминия. С другой стороны, показано, что добавление наноалюминия в тротил увеличивает скорость детонации и дает более высокую температуру горения. Таким образом, присутствие наноразмерных металлов в топливе не всегда ведет к увеличению скорости и температуры горения. Это обстоятельство отмечено и в других работах, например в [4]. Причины данного эффекта пока не нашли объяснения.

Время горения наночастиц по сравнению с частицами регулярного размера, под которыми далее мы будем понимать частицы размером больше 1 мкм, существенно меньше. Действительно, в работе [5] приведены данные по времени горения t_b регулярных частиц алюминия (характерного размера $10 \div 100$ мкм) в среде

продуктов горения конденсированных взрывчатых веществ. Показано, что значения t_b изменяются от величин порядка одной микросекунды до десятков микросекунд. Например, для частицы радиусом $r_p = 25$ мкм время горения $t_b = 7$ мс, а для частицы радиусом $r_p = 50$ мкм — $t_b = 20$ мс. В этой же работе показано, что время горения $t_b \sim d^{1.5}$, т. е. показатель степени в законе Срезневского может быть и отличен от двух.

Контрастом к этим значениям служит время горения наноразмерных частиц алюминия. Этот достаточно хорошо известный в настоящее время факт был подтвержден экспериментально, например, в [6]. Время горения алюминиевых наночастиц диаметром 80 нм вблизи торца ударной трубы под действием отраженной ударной волны изменялось от 216 мкс при температуре окружающей среды $T_{en} = 1200$ К до 47 мкс при $T_{en} = 2000$ К, что примерно в $90 \div 400$ раз меньше времени горения регулярных частиц. Эксперименты были выполнены при давлении среды, окружающей частицы, 4 и 32 атм и температуре $1200 \div 2100$ К. В качестве окислителя использовали кислород или углекислый газ, разбавленные азотом. Измерялось световое излучение реагирующих частиц. Во всех случаях наблюдался краткий период интенсивного светового излучения вскоре после воздействия отраженных ударных волн. Установлено, что для условий эксперимента продолжительность излучения была $50 \div 500$ мкс. Показано также, что время реакции в смеси 50 % O_2 и 50 % N_2 значительно уменьшается с ростом температуры окружающей среды при-

мерно по аррениусовскому закону. Время реакции также зависит от давления: в исследованном диапазоне температур оно уменьшалось в $1.6 \div 4$ раза с увеличением давления с 8 до 32 атм. Высказано предположение, что в смеси 50 % O_2 и 50 % N_2 реакция проходит в две последовательные стадии и характеризуется значительным излучением в начальные моменты времени при более высокой температуре.

В работе [7] предложена тепловая диффузионная нестационарная модель горения одиночной наноразмерной частицы алюминия в кислороде на основе общих уравнений сохранения энергии и непрерывности массы. Предполагалось, что внешний радиус частицы не изменяется, а процесс горения рассматривается как окисление за счет диффузии кислорода через оксидную пленку. Отмечено, что коэффициент диффузии кислорода увеличивается с уменьшением размера частицы. В частности, если порядок величины коэффициента диффузии для массивного образца 10^{-21} м²/с, то для частицы диаметром 3 нм эта величина порядка 10^{-9} м²/с. Причина такого существенного увеличения коэффициента диффузии пока не имеет объяснения. Согласно модели [7] время горения подчинялось закону d^2 . Однако, в противоречии с результатами других авторов, полученные по этой модели полные времена горения наночастиц больше, чем у микрочастиц.

Целью настоящей работы является построение математической модели процесса горения смеси наночастиц алюминия в газовой смеси кислорода и азота.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В СМЕСИ O_2 , N_2 В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ $8 \div 32$ АТМ

Рассмотрим смесь алюминиевых наночастиц в гомогенной смеси кислорода и азота, расположенную вблизи торца ударной трубы. При проведении экспериментов по воспламенению и сжиганию мелких частиц металлов в ударных трубах возможно исследование данных явлений как в проходящих, так и в отраженных ударных волнах [8]. В обоих случаях можно использовать уравнения механики реагирующих гетерогенных сред, имея в виду соответствующие допущения. При этом для описания тепловой истории частиц вводится понятие двух температур (газа и частиц), а в

некоторых случаях плодотворным оказывается моделирование горения частиц с помощью эмпирического закона выгорания частиц. Тем самым приходим к точечной модели:

$$nm_2c_2 \frac{dT_2}{dt} = -n4\pi r_p^2 k(T_2 - T_{en}) + n4\pi r_p^2 n_O n_N q \rho_3 A \left| \frac{dr_p}{dt} \right|, \quad (1)$$

$$\frac{dr_p}{dt} = -\frac{1}{r_p} \frac{K}{\tau_b} \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right). \quad (2)$$

Здесь $m_2 = (4/3)\pi r_p^3(t)\rho_2$ — масса частицы, ρ_2 — истинная плотность частиц, c_2 — теплоемкость частицы, T_2 — температура частицы, ρ_3 — плотность оксида, $k = \lambda_1 \text{Nu} / 2r_p(t)$ — коэффициент теплопередачи, λ_1 — коэффициент теплопроводности газа, Nu — число Нуссельта, $r_p = r_p(t)$ — радиус частицы, q — тепловой эффект реакции, отнесенный к массе оксида ($4.9 \cdot 10^7$ Дж/кг), n — число частиц в единице объема, $A = (T_b - T_2)/T_0$ — безразмерный параметр, T_b — некоторая характерная температура, T_0 — начальная температура среды, n_O , n_N — концентрации кислорода и азота, E — энергия активации процесса горения, K и τ_b — предэкспонент и время релаксации выгорания частицы. Введем обозначения:

$$\alpha = \frac{3}{2} \frac{\lambda_1 \text{Nu}}{\rho_2 c_2}, \quad \beta = 3n_O n_N q \frac{\rho_3}{\rho_2 c_2} \frac{1}{T_0 \tau_b}, \quad (3)$$

$$\beta_1 = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\text{Nu}}{2} \frac{\lambda_1 T_0 \tau_b}{n_O n_N \rho_3 q K}.$$

Тогда уравнение сохранения энергии частиц (1) примет вид

$$\frac{dT_2}{dt} = -\frac{\beta}{r_p^2} \left[\beta_1 (T_2 - T_{en}) - (T_b - T_2) \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \right], \quad (4)$$

близкий к известному [8], и поэтому для его исследования можно применить методы элементарной теории катастроф, т. е. построить для стационарного случая многообразие горения.

С этой целью приравниваем правую часть (4) и ее производную по T_2 нулю:

$$-\beta_1 (\bar{T}_2 - \bar{T}_{en}) + (\bar{T}_b - \bar{T}_2) \exp\left(-\frac{\bar{E}}{\bar{T}_2}\right) = 0,$$

$$\bar{E} = \frac{E}{RT_0}, \quad \bar{T}_i = \frac{T_i}{T_0}, \quad (5)$$

$$-\beta_1 - \exp\left(-\frac{\bar{E}}{\bar{T}_2}\right) + (\bar{T}_b - \bar{T}_2) \exp\left(-\frac{\bar{E}}{\bar{T}_2}\right) \frac{\bar{E}}{\bar{T}_2^2} = 0. \quad (6)$$

Эта система уравнений позволяет найти точки разворота данного многообразия в виде

$$\begin{aligned} \bar{T}_2^\pm &= \frac{\bar{E}(\bar{T}_b + \bar{T}_{en})}{2(\bar{E} + \bar{T}_b - \bar{T}_{en})} \times \\ &\times \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\bar{T}_{en}\bar{T}_b(\bar{E} + \bar{T}_b - \bar{T}_{en})}{\bar{E}(\bar{T}_b + \bar{T}_{en})^2}} \right], \\ \beta_1^\pm &= \frac{\bar{T}_b - \bar{T}_2^\pm}{\bar{T}_2^\pm - \bar{T}_{en}} \exp\left(-\frac{\bar{E}}{\bar{T}_2}\right) \end{aligned}$$

на плоскости (β_1, \bar{T}_2) , в которой его представление имеет вид функции

$$\beta_1 = \exp\left(-\frac{\bar{E}}{\bar{T}_2}\right) / \frac{\bar{T}_2 - \bar{T}_{en}}{\bar{T}_b - \bar{T}_2}.$$

Эта функция, рассматриваемая как функция от \bar{T}_2 , меняет знак производной в точках разворота. Отметим, что из представления \bar{T}_2^\pm следует такое ограничение на величину энергии активации: $\bar{E} \geq 4\bar{T}_b\bar{T}_{en}/(\bar{T}_b - \bar{T}_{en})$.

О порядке величины допустимой энергии активации при описании смеси газа и частиц уравнениями (1) и (2). Пусть $T_b = 2300$ К, тогда при $T_{en} = 1200$ К предельное значение энергии активации удовлетворяет неравенству $\bar{E} \geq 33.45$, а при $T_{en} = 2200$ К — $\bar{E} \geq 674.6$. Так как $R = 284$ Дж/(кг · К) и $T_0 = 300$ К, то размерные значения составят $E \geq 2.85 \cdot 10^6$ Дж/кг и $E \geq 5.75 \cdot 10^7$ Дж/кг при $T_{en} = 1200$ и 2300 К соответственно.

Введем масштаб характерного времени и размера частицы:

$$t_0 = \frac{\rho_2 c_2 r_{p0}^2}{\lambda_1}, \quad t = \bar{t}t_0, \quad \bar{r}_p = \frac{r_p}{r_{p0}}, \quad (7)$$

где r_{p0} — начальный радиус частицы. Тогда,

учитывая соотношения (3), из которых следует, что

$$qK = \frac{\text{Nu}}{2} \frac{\lambda_1 T_0 \tau_b}{n_0 n_N \rho_3 \beta_1},$$

уравнения (1), (2) окончательно перепишем в следующем безразмерном виде (черта над безразмерными величинами опущена):

$$\begin{aligned} \frac{dT_2}{dt} &= -\frac{3}{2} \text{Nu} \frac{T_2 - T_{en}}{r_p^2} + \\ &+ \frac{3}{2} \text{Nu} \frac{1}{\beta_1} \frac{T_b - T_2}{r_p^2} \exp\left(-\frac{E}{T_2}\right), \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dr_p}{dt} &= -\frac{\text{Nu}}{2} \frac{\rho_2 c_2 T_0}{n_0 n_N \rho_3 q \beta_1} \frac{1}{r_p} \exp\left(-\frac{E}{T_2}\right) \equiv \\ &\equiv -\frac{\gamma}{r_p} \exp\left(-\frac{E}{T_2}\right). \quad (9) \end{aligned}$$

Начальные условия запишем следующим образом:

$$r_p(0) = 1, \quad T_2(0) = 1. \quad (10)$$

Величина $\beta_1 < \beta_-$ задается при проведении расчетов в задаче Коши, к которой сводится физическая проблема определения времени горения алюминиевых наночастиц, подвергаемых воздействию высокой температуры. Расчет продолжается до выполнения одного из условий: $|r_p| \leq \varepsilon_1$ или $|T_2 - T_b| \leq \varepsilon_2$.

Как обычно, при решении проблемы воспламенения и горения частицы возникают две задачи: прямая (задача 1 определения тепловой истории частицы) и обратная (задача 2 определения кинетических параметров выгорания, фигурирующих в правой части уравнения кинетики горения с последующим определением тепловой истории). Для решения, вообще говоря, некорректной обратной задачи применим эмпирический подход, когда решается последовательность прямых задач Коши для поиска неизвестных величин энергии активации E и отношения K/τ_b , при этом минимизируется функционал невязки по времени горения. В результате проведенных численных расчетов обратной задачи эти величины были определены и с их использованием получены данные, к обсуждению которых мы переходим.

Зависимость температуры на верхней ветви многообразия горения $T_{2,end}$, конечного радиуса частицы после окончания горения $r_{p,end}$, времени горения t_b , энергии активации E и эмпирического параметра β_1 от температуры окружающей среды T_{en} при $p_0 = 32$ атм

T_{en} , К	$\bar{T}_{2,end}$	$\bar{r}_{p,end}$	t_b , мкс	E , Дж/кг	β_1
1200	8.54	$8.38 \cdot 10^{-2}$	216	$4.6 \cdot 10^6$	$4.99 \cdot 10^{-5}$
1300	8.40	$8.04 \cdot 10^{-2}$	153	$4.6 \cdot 10^6$	$1.07 \cdot 10^{-4}$
1400	8.14	$7.69 \cdot 10^{-2}$	126	$4.6 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{-4}$
1500	7.69	$3.02 \cdot 10^{-2}$	108	$4.6 \cdot 10^6$	$3.24 \cdot 10^{-4}$
1600	7.73	$5.54 \cdot 10^{-2}$	79.5	$5.3 \cdot 10^6$	$1.25 \cdot 10^{-4}$
1700	8.44	$5.72 \cdot 10^{-2}$	69	$8 \cdot 10^6$	$1.21 \cdot 10^{-6}$
1800	8.19	$4.16 \cdot 10^{-2}$	59.3	$8 \cdot 10^6$	$2.28 \cdot 10^{-6}$
1900	8.36	$6.2 \cdot 10^{-2}$	49.7	10^7	$1.27 \cdot 10^{-7}$
2000	7.82	$3.4 \cdot 10^{-2}$	47.3	10^7	$2.22 \cdot 10^{-7}$

ОБСУЖДЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние давления газа на время горения. Сравнение с данными [6] при $p_0 = 8, 32$ атм. При проведении численных расчетов использовались экспериментальные данные работы [6], в которой приведены зависимости времени горения алюминиевых наночастиц размером $r_{p0} = 80$ нм в смеси кислорода и азота, взятых в концентрации $n_O = n_N = 0.5$, от температуры окружающей среды, $t_b = t_b(T_{en})$. Эмпирический параметр T_b выберем равным 2600 К. Тогда при приведенных в таблице значениях энергии активации можно вполне удовлетворительно описать экспериментальные данные работы [6] (рис. 1, кривые 1, 4). Как видно, данные расчетов близки к экспериментальным. Отметим слабую зависимость энергии активации от температуры окружающей среды в интервале $T_{en} = 1400 \div 1600$ К. При переходе через предельное значение 1600 К энергия активации меняется более существенно. Отметим, что выбранное значение эмпирического параметра T_b обеспечивает меньшую вариацию значений энергии активации в исследованном диапазоне температур T_{en} по сравнению с [6], где энергии активации указаны с разбросом $\pm 30\%$. Думается, что это связано, во-первых, со сменой кинетического механизма окисления при повышении температуры окружающей среды, а во-вторых, с проблемами определения значения эмпирической энергии активации E , отвечающего уравнению приведенной кинетики для скорости изменения радиуса частицы. Отметим, что и при давлении среды 8 атм энергия

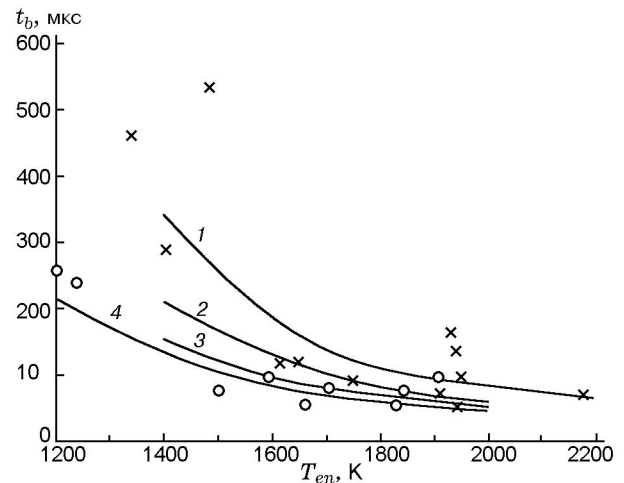


Рис. 1. Зависимость времени горения частицы алюминия размером 80 нм от температуры окружающей среды:

1 — 8 атм, 2 — 15 атм, 3 — 20 атм, 4 — 32 атм, \times и \circ — экспериментальные данные [6] при $p_0 = 8$ и 32 атм соответственно

активации имеет аналогичное значение. В таблице также приведены значения безразмерного конечного радиуса частицы $\bar{r}_{p,end}$ в момент времени t_b , полученные в результате расчета. Данные величины характеризуют степень выгорания частиц.

Расчет времени горения в промежуточных по начальному давлению ($p_0 = 15, 20$ атм) состояниях. Представляется интересным провести расчеты при начальных давлениях, лежащих в промежутке между 8 и 32 атм. Для этого воспользуемся предположением о том, что вход-

ные параметры модели зависят и от p_0 . Для того чтобы получить их значения, проведем линейную интерполяцию этих величин. Результаты расчетов приведены на рис. 1 (кривые 2, 3). Как видно, время горения монотонно уменьшается при возрастании температуры окружающей среды для данных давлений. Это согласуется с базовыми экспериментальными точками по давлениям 8 и 32 атм.

Расчет времени горения в промежуточных по температуре окружающей среды состояниях. Следующий шаг в верификации исследуемой модели — проверка ее предсказаний для температур окружающей среды, лежащих между базовыми экспериментальными данными, полученными при давлении 32 атм, а именно для температур $T_{en} = 1300, 1500, 1700, 1900$ К. Для этого мы воспользуемся в первой области $T_b \in (1200, 1500)$ К постоянным значением энергии активации, определенным выше, с линейной интерполяцией величин β_1 . Результаты приведены на рис. 1 и в таблице.

Как видно, время горения сохраняет тенденцию к убыванию при возрастании температуры окружающей среды. Отметим, что значение конечного радиуса составляет $\approx 3 \div 8$ % от начального. Во втором интервале температур $T_{en} > 1600$ К картина изменения параметров задачи сохраняется.

Влияние состава окружающей среды на время горения. Результаты расчетов времени горения при изменении концентрации кислорода представлены на рис. 2, где приведены экспериментальные данные [6], результаты нашего расчета и расчета по диффузионной модели [7]. Отметим, что экспериментальные данные имеют некоторый разброс значений. Тем не менее наша расчетная кривая описывает их вполне удовлетворительно, в то время как расчет по модели [7] дает существенную погрешность. Так, при концентрации кислорода $n_O = 10$ % время горения по модели [7] примерно в 3.75 раз больше экспериментального значения.

ВЫВОДЫ

В работе представлена точечная математическая модель горения наноразмерных частиц алюминия (80 нм), позволяющая удовлетворительно описать время горения в диапазоне начальных давлений $p_0 \in (8, 32)$ атм и температур $T_{en} \in (1200, 2200)$ К при изменении содержания кислорода в смеси от 10 до 50 %.

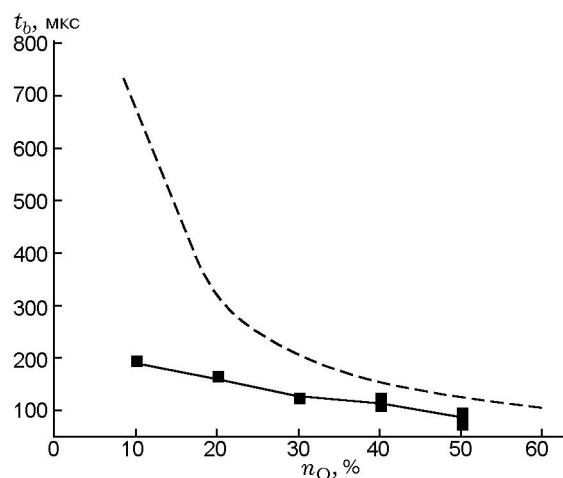


Рис. 2. Время горения частиц алюминия размером 80 нм в зависимости от состава окружающей среды:

символы — экспериментальные данные [6], сплошная линия — расчет авторов, штриховая линия — расчет по модели [7]

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П. и др. Горение нанопорошков металлов / под ред. А. А. Громова. — Томск: Дельтаплан, 2008.
2. Рыжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. — М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008.
3. Brousseau P., Anderson C. J. Nanometric aluminum in explosives // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2002. — V. 27, N 5. — P. 300–306.
4. Zhi J., Shu-Fen L., Feng-Qi Z., Zi-Ru L., Cui-Mei Y., Yang L., Shang-Wen L. Research on the combustion properties of propellants with low content of nano metal powders // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2006. — V. 31, N 2. — P. 139–147.
5. Беляев А. Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. — М.: Наука, 1968.
6. Bazyn T., Krier H., Glumac N. Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves // Combust. and Flame. — 2006. — V. 145. — P. 703–713.
7. Aita K., Glumac N., Vanka S. P., Krier H. Modeling the combustion of nano-sized aluminum particles // AIAA Paper 2006–1156. — 2006.
8. Фёдоров А. В., Фомин В. М., Гостеев Ю. А. Динамика и воспламенение газовзвесей. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006.

Поступила в редакцию 13/V 2010 г.