

СТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

С. А. Рашковский

Московский институт теплотехники, 127276 Москва

Предложен аналоговый метод случайного размещения твердых сфер в пространстве (твердых дисков на плоскости), заключающийся в расчете эволюции системы сфер к равновесному состоянию, в котором они не пересекаются. С помощью этого метода исследована статистическая структура металлизированных смесевых твердых ракетных топлив. Проведено параметрическое исследование различных свойств твердых ракетных топлив в широком диапазоне размеров частиц алюминия и концентраций компонентов. Показано, что при горении топлива могут образовываться агломераты, размеры которых линейно зависят от размеров частиц окислителя. Изучены закономерности, приводящие к возникновению агломератов. Показано, что существует критическое значение концентрации алюминия в топливе, выше которого после сгорания топлива может оставаться прочный остаток, образованный спекшимися частицами алюминия, форма которого повторяет форму заряда твердого топлива.

ВВЕДЕНИЕ

К гетерогенным конденсированным смесям (ГКС) относятся смесевые твердые ракетные топлива, смесевые взрывчатые вещества, системы безгазового горения (СВС-системы), многие композиционные материалы и др.

Рассмотрим ГКС на примере смесевых твердых ракетных топлив. Смесевые твердые ракетные топлива представляют собой сложные композиционные материалы, содержащие дисперсные компоненты, распределенные в непрерывном связующем. Дисперсными компонентами являются окислитель (перхлорат аммония, нитрат аммония и др.) и энергетические добавки, к которым относятся, например, нитрамины (октоген и гексоген), порошкообразные металлы (алюминий, бор и др.) или их гидриды. Размеры частиц дисперсных компонентов могут изменяться в пределах от долей микрометра до сотен микрометров, а суммарная объемная доля дисперсных компонентов в смесевых твердых ракетных топливах может достигать 80 %.

Таким образом, смесевые твердые ракетные топлива относятся к высоконаполненным композитам, свойства которых (физико-механические, тепловые, баллистические, электромагнитные и др.) определяются не только свойствами компонентов, их содержанием и дисперсностью, но и распределением дисперсных компонентов в объеме материала.

Современные компьютеры позволяют проводить прямое численное моделирование раз-

личных свойств твердых ракетных топлив, однако при этом часто приходится ограничиваться допущениями о их регулярной внутренней структуре. В действительности, распределение дисперсных компонентов в объеме материала случайно, и именно случайное распределение окислителя в связующем гарантирует стационарное горение ГКС. В самом деле, если бы частицы окислителя находились, например, в узлах кубической решетки, то после сгорания одного слоя топлива, содержащего окислитель, горение могло бы прекратиться.

Для развития более точных методов прямого численного моделирования свойств ГКС необходимо воспроизводить их случайную внутреннюю структуру, учитывающую присутствие в материале частиц различной дисперсности. Первые попытки такого моделирования предприняты в работах [1, 2].

С математической точки зрения задача сводится к случайному размещению в пространстве непересекающихся твердых (в простейшем случае сферических) частиц с заданными дисперсностью и объемной концентрацией.

Задача случайного размещения в пространстве твердых сфер (или твердых дисков на плоскости) с заданным распределением диаметров имеет не только прикладное, но и фундаментальное значение, так как встречается во многих разделах науки. Задача относится к разряду комбинаторных, исследуемых методами статистической геометрии [3–6].

Аналитическое решение этой задачи, да-

же в простейшем случае, отсутствует, поэтому основным методом исследования остается численное моделирование. Однако и в этом случае не существует общего метода размещения в пространстве частиц, имеющих произвольно заданное распределение диаметров. Прямое решение этой задачи методом перебора даже для небольшого числа частиц занимает недопустимо много времени и часто не приводит к конечному результату.

Основная трудность заключается в том, что размещенные частицы не должны пересекаться. В настоящее время известны и достаточно подробно исследованы такие методы размещения частиц в пространстве, как точечный процесс твердых оболочек, точечный процесс Гиббса, модель Штраусса, пространственный процесс рождения и гибели и др. [3–6]. Однако область их применения ограничена, так как они обладают слабой сходимостью при больших объемных плотностях заполнения пространства, близких к максимальным, и требуют больших затрат времени на расчет одного варианта.

Наибольшие трудности возникают при размещении в пространстве частиц, имеющих широкий спектр размеров. Использование перечисленных выше методов часто приводит к тому, что распределение по размерам уже размещенных частиц отличается от распределения исходных частиц.

Предложенный в настоящей работе метод размещения частиц в пространстве (дисков на плоскости) не зависит от спектра размеров исходных частиц и объемной плотности их размещения в пространстве, имеет хорошую сходимость, позволяющую исследовать системы с объемными плотностями заполнения, близкими к максимальным, и является достаточно общим методом решения подобных задач.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И КОМПЬЮТЕРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Отвлекаясь от реальной исследуемой системы, рассмотрим следующую модельную физическую задачу. Имеется система N сферических частиц с известными радиусами r_i ($i = 1, \dots, N$). Будем считать, что частицы могут свободно двигаться, сближаться на расстоянии, меньшее, чем сумма их радиусов, и между ними действует сила отталкивания, обращаясь в нуль для непересекающихся частиц. Это позволяет заменить систему сферических ча-

стиц системой точечных частиц, совпадающих с центрами соответствующих сфер. Таким образом, будем рассматривать систему, состоящую из N точечных частиц, между которыми действуют отталкивающие силы. Силы считаются центральными, парными и для двух точечных частиц i и j , соответствующих сферам с радиусами r_i и r_j , сила определяется следующими соотношениями:

$$F_{ij} = \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} F_{ij},$$

$$F_{ij}(r) = \begin{cases} F_0 & \text{при } r < r_i + r_j, \\ 0 & \text{при } r \geq r_i + r_j, \end{cases}$$

где \mathbf{x}_i — радиус-вектор i -й частицы; $r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$ — расстояние между центрами сфер; $F_0(r)$ — некоторая функция, о выборе которой будет сказано далее.

Движение частиц в такой системе может быть исследовано численно методом молекулярной динамики [7]. Частицы системы находятся в непрерывном хаотическом движении. Для того чтобы использовать этот процесс для случайного размещения сфер в пространстве, необходимо «заморозить» систему в некоторый момент, т. е. прекратить расчет, зафиксировав координаты частиц. Такой метод назовем молекулярно-динамическим точечным процессом. Его можно рассматривать как молекулярно-динамический вариант точечного процесса Гиббса [3–6]. Эти процессы соотносятся между собой так же, как метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло в статистической физике [7]. Очевидно, в «замороженном» состоянии системы некоторые сферические частицы будут пересекаться и потребуются дополнительные достаточно сложные процедуры, например процедура прореживания, чтобы получить систему непересекающихся, случайно размещенных частиц.

Эта трудность проявляется тем сильнее, чем ближе объемная плотность заполнения системы к максимально возможной. Чтобы устранить ее будем считать, что на частицу действует вязкая сила, равная $-\mu\mathbf{v}$, где \mathbf{v} — вектор скорости частицы, μ — коэффициент пропорциональности (вязкость). За счет действия вязкой силы свободные (непересекающиеся) частицы с течением времени будут останавливаться, и при достаточно большом значении коэффициента μ система должна быстро прийти в состояние равновесия, в котором все частицы

неподвижны и не пересекаются. Это состояние и будем считать случайным размещением твердых сферических частиц в пространстве. Если в системе имеются хотя бы две пересекающиеся частицы, они будут разлетаться за счет отталкивающей силы.

Динамика такой системы описывается системой уравнений

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} - \mu \mathbf{v}_i,$$

где m_i — масса i -й частицы, t — время. Приведенное уравнение описывает динамику вязкой суспензии, состоящей из системы частиц, между которыми действуют отталкивающие силы.

В общем случае реализация этого метода ничем не отличается от применения метода молекулярной динамики.

В уравнение динамики системы входит ряд неопределенных параметров и функций (μ, m_i, F_0). Они несущественны с точки зрения решаемой задачи (случайного размещения частиц в пространстве), но весьма важны с точки зрения реализации и сходимости метода расчета.

Поскольку в данной задаче нас интересует конечное стационарное распределение частиц в пространстве и не интересует, как происходил процесс релаксации системы к этому состоянию, модель можно существенно упростить.

Увеличение вязкости системы приводит к ускорению релаксации системы к равновесному состоянию, поэтому в расчетах значение μ надо выбирать достаточно большим, чтобы инерционный член в левой части уравнения не играл сколько-нибудь существенной роли. Это позволяет пренебречь инерционным членом и записать уравнение эволюции системы в виде

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{\mu} \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}.$$

При соответствующем определении параметра F_0 можно принять $\mu = 1$.

В дальнейшем ограничимся случаем $F_0 = \text{const}$. Задавая функцию F_0 зависящей от расстояния между частицами и от их радиусов (например, возрастающей с уменьшением расстояния между центрами частиц), можно добиться ускорения сходимости процесса к равновесному состоянию за счет более быстрого разлета пересекающихся частиц, однако, как показывают расчеты, выигрыш от этого минимальный и не оправдывает усложнения модели.

Таким образом, уравнение эволюции запишем следующим образом:

$$\mathbf{v}_i = F_0 \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij},$$

где

$$\Delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| < r_i + r_j, \\ 0, & \text{если } |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \geq r_i + r_j. \end{cases}$$

Так как в решаемой задаче зависимость координат частиц от времени в процессе эволюции не представляет интереса, можно переопределить масштаб времени, приняв $F_0 = 1$. В результате уравнение эволюции системы твердых сфер в рассматриваемой модельной задаче примет вид

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij}. \quad (1)$$

Оно не содержит никаких параметров, описывающих вязкую среду.

Решение уравнений (1) сходится к состоянию, в котором правая часть для всех значений i равна нулю. В таком состоянии система может находиться неограниченно долго, если отсутствуют внешние возмущения. Такое состояние является равновесным.

Процесс, описываемый уравнениями (1), может быть использован для случайного размещения частиц в пространстве. Предлагаемый метод назовем методом вязкой суспензии или, по аналогии с другими процессами размещения твердых сфер в пространстве [3–6], точечным процессом вязкой суспензии.

Система уравнений (1) описывает регулярную динамику системы твердых сфер и не содержит элементов случайности. Случайный характер равновесного распределения твердых частиц в пространстве определяется случайными начальными условиями. Начальные условия задаются с помощью датчика случайных чисел, который определяет начальные координаты каждой частицы. Это равносильно тому, что центры частиц случайным образом размещаются в заданной области пространства и далее система эволюционирует к равновесному состоянию в соответствии с уравнениями (1). Таким образом, в отличие, например, от точечного процесса размещения твердых оболочек, в котором распределение диаметров частиц, размещенных в пространстве, может отличаться от распределения диаметров исходных частиц,

поскольку частицы постоянно помещаются в систему и изымаются из нее, если они пересекаются с другими частицами системы [3–6], в методе вязкой суспензии можно заранее сформировать систему частиц с заданными характеристиками, которая должна быть случайным образом размещена в пространстве. При этом можно надеяться, что если имеется хотя бы одно состояние системы, в котором частицы не пересекаются, система рано или поздно достигнет такого состояния. К сожалению, строгое математическое доказательство этого утверждения в настоящее время отсутствует. Однако многочисленные расчеты, проведенные для разных систем вплоть до объемных плотностей заполнения пространства, равных 0,95 от максимально возможной для данной системы (если она известна), не обнаружили каких-либо аттракторов, не совпадающих с равновесным состоянием системы.

Рассмотрим особенности компьютерной реализации метода вязкой суспензии, основанного на численном решении системы (1). В основном реализация этого метода аналогична реализации метода молекулярной динамики в статистической физике, однако есть и ряд особенностей.

Прежде всего, нет необходимости применять расчетные схемы высокого порядка для решения уравнений (1), которыми приходится пользоваться в методе молекулярной динамики вследствие неустойчивости («разбегания») фазовых траекторий. Достаточно использовать простую схему интегрирования $\mathbf{x}_i(t + \delta t) = \mathbf{x}_i(t) + \mathbf{v}_i \delta t$, где δt — шаг интегрирования по времени, \mathbf{v}_i — правые части уравнений (1). Шаг интегрирования можно выбирать достаточно большим, например $\delta t = 0,01$, не опасаясь неустойчивости расчета. Однако надо иметь в виду, что смещение пересекающихся частиц за один шаг будет порядка δt . Это следует учитывать при расчете координационного числа системы (числа контактов частиц), а также при расчете состояний, близких к плотным упаковкам. В первом случае это связано с тем, что в стационарном состоянии системы будут отсутствовать контактирующие (в строгом смысле) частицы, а во втором случае выбор большого шага интегрирования приводит к тому, что потенциально достижимая плотность упаковки оказывается меньше теоретически возможной, соответствующей $\delta t = 0$.

Расчет процесса заключается в переборе

всех частиц системы на данном шаге и вычислении новых координат частиц. При вычислении правых частей уравнений (1) для каждой частицы проводится перебор остальных частиц системы. При простом переборе для определения силы, действующей на данную частицу, время расчета растет пропорционально квадрату числа частиц в системе и даже при небольших плотностях заполнения расчет системы может длиться недопустимо долго. Для сокращения времени расчета следует перебирать только ближайших соседей данной частицы. Для этого всю расчетную область разбивали на ячейки размером, равным диаметру самой крупной частицы. Для пространственной задачи принимали во внимание только те частицы, которые находились в 27 ближайших ячейках, а для плоского случая — в 9 ближайших ячейках. Список всех частиц структурировался так, чтобы частицы, находящиеся в данной ячейке, можно было находить без дополнительных проверок. При расчете перемещения частицы на каждом шаге проверялось, перешла она в другую ячейку или нет; если перешла, список частиц корректировался.

В качестве граничных условий в методе вязкой суспензии, как и в методе молекулярной динамики, либо используются периодические условия, либо считается, что объем, в котором размещаются частицы, ограничен твердыми, непроницаемыми стенками.

Как и в методе молекулярной динамики, основным ограничением служит продолжительность расчета одного варианта, которая связана с числом частиц в системе и, следовательно, с максимальными размерами расчетной области. В проведенном исследовании размер области выбран $10 \times 10 \times 10$ для размещения сфер в пространстве и 25×25 для размещения дисков на плоскости. Размеры приведены в относительных единицах; в качестве масштаба взят диаметр частиц окислителя. Заметим, что для плоской задачи разумное время расчета сохраняется даже для размеров расчетной области $\approx 200 \times 200$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведены некоторые результаты численного моделирования структуры ГКС методом вязкой суспензии.

В расчетах в качестве граничных условий выбраны твердые непроницаемые стенки. В начале каждого расчета проводилось случай-

ное начальное размещение частиц в расчетной области, которое заканчивалось, как только достигались заданные значения объемных концентраций компонентов. Расчет заканчивался, когда правые части всех уравнений (1) обращались в нуль.

Для простоты рассматривали ГКС, содержащие частицы двух типов: крупные частицы окислителя, например перхлората аммония (ПХА), и мелкие частицы алюминия. Частицы считаются сферическими, причем все частицы одного типа имеют одинаковый диаметр. Метод вязкой суспензии позволяет моделировать размещение системы твердых сфер с любым распределением диаметров, однако уже система частиц с одинаковыми диаметрами обладает реальными свойствами, присущими смесевым твердым ракетным топливам. Вместе с тем, такое упрощение позволяет отвлечься от сложного анализа, связанного с разбросом размеров частиц.

Поскольку задача геометрическая, можно отвлечься от реального пространственного масштаба системы и ввести относительный масштаб, в котором за единицу принят диаметр крупных частиц (окислителя). Таким образом, считается, что диаметр частиц окислителя равен единице, а относительный диаметр частиц алюминия (d) меньше единицы.

Система характеризуется объемными концентрациями компонентов, равными отношению суммарного объема частиц данного типа к объему всей системы. Введем объемную концентрацию частиц окислителя $\nu_{\text{ПХА}}$ и частиц алюминия ν_{Al} .

В настоящей работе изучали ГКС, в которых массовая доля алюминия изменялась в пределах $10 \div 20\%$ ($\nu_{\text{Al}} = 0,07 \div 0,14$), а окислителя — в пределах $40 \div 70\%$ ($\nu_{\text{ПХА}} = 0,38 \div 0,66$). Остальная масса ГКС приходилась на связующее. Моделировались как трехмерные, так и двумерные структуры.

Для понимания структуры смесевых твердых ракетных топлив интересно наглядно увидеть, как распределены компоненты в объеме системы. Несмотря на то, что метод вязкой суспензии позволяет получить координаты всех частиц системы, показать ее трехмерное изображение в настоящей работе достаточно трудно. Поэтому рассмотрим плоскую модель топлива, описываемую набором твердых дисков на плоскости.

На рис. 1 показана структура плоской мо-

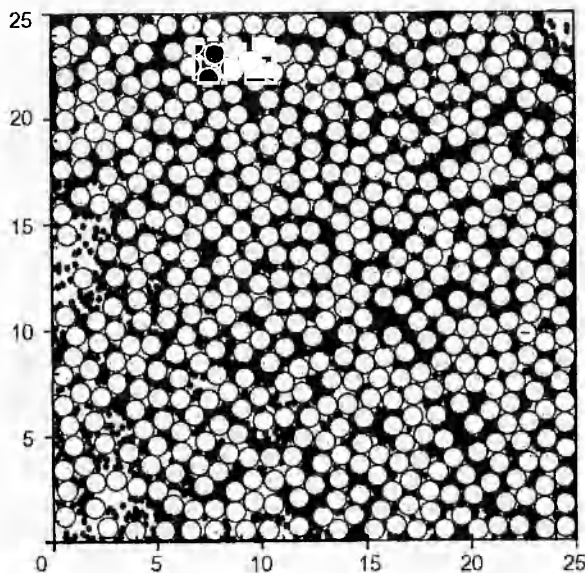


Рис. 1. Плоская модель ГКС:

$d = 0,2$, $\nu_{\text{ПХА}} = 0,65$, $\nu_{\text{Al}} = 0,137$; светлые кружки — частицы окислителя, темные — частицы алюминия

дели смесового твердого топлива, содержащего частицы двух типов. В расчетах принято $d = 0,2$, $\nu_{\text{ПХА}} = 0,65$, $\nu_{\text{Al}} = 0,137$. Анализ показывает, что на микроуровне частицы компонентов топлива распределены неравномерно. Это относится, в первую очередь, к частицам мелкой фракции (алюминию).

При горении металлизированных ГКС за счет спекания и плавления частиц металла в тепловой волне образуются агломераты, связанные с поверхностью горения и уносимые с нее под действием газообразных продуктов сгорания топлива [8–14]. Для предсказания размеров образующихся агломератов используется модель «карманов» [8, 9].

Анализ структуры ГКС, полученной компьютерным моделированием методом вязкой суспензии (см. рис. 1), не выявил замкнутых «карманов», образованных частицами окислителя, внутри которых капсулированы частицы металла. Тем не менее рис. 1 показывает, что частицы алюминия в твердом ракетном топливе расположены компактно и образуют изолированные кластеры контактирующих частиц. Форма кластеров и число частиц в них случайны. При прохождении тепловой волны в процессе горения ГКС произойдет спекание контактирующих частиц, их плавление и объединение в единую, более крупную частицу, кото-

рая может стать основой агломерата. Такую частицу назовем субагломератом. Агломерат может состоять из нескольких субагломератов, объединившихся на поверхности горения.

При горении ГКС возможно не только спекание частиц алюминия с образованием субагломератов, но и дробление субагломератов под действием газообразных продуктов разложения ПХА и связующего. Очевидно, окончательный размер частиц, объединяющихся в агломераты на поверхности горения, будет не больше размеров кластеров контактирующих частиц и зависит от физико-химических свойств компонентов. Образование и дробление субагломератов и их объединение в агломераты должны рассматриваться в динамике, с учетом таких факторов, как спекание частиц алюминия, их плавление, объединение в субагломераты, дробление субагломератов под действием газообразных продуктов разложения и т. д. Это вопрос отдельного исследования, и он не рассматривается в настоящей работе.

В случае, когда субагломераты не дробятся и не сливаются друг с другом на поверхности горения, агломераты совпадают с субагломератами.

Алгоритм выделения кластеров в системе следующий: частица относится к данному кластеру, если касается хотя бы одной частицы, принадлежащей этому кластеру.

Инерционность расчетной схемы в методе вязкой суспензии, связанная с конечной величиной шага δt , приводит к тому, что в конечном равновесном состоянии, строго говоря, будут отсутствовать контактирующие частицы, причем средний зазор между поверхностями частиц будет порядка $\delta t/2$. Это является погрешностью метода, поэтому в дальнейшем считается, что в топливе частицы контактируют, если зазор между ними не превышает δt , т. е. если выполняется условие $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| < r_i + r_j + \delta t$.

Статистической характеристикой системы кластеров является функция распределения кластеров по массе. Для рассматриваемого здесь топлива, содержащего частицы алюминия одинаковых размеров, имеет смысл говорить о массовой доле кластеров, образованных ровно k частицами алюминия:

$$P(k) = \frac{kN(k)}{N_{\Sigma}}$$

где $N(k)$ — число кластеров, содержащих ровно k частиц, N_{Σ} — общее число частиц алюминия в ГКС.

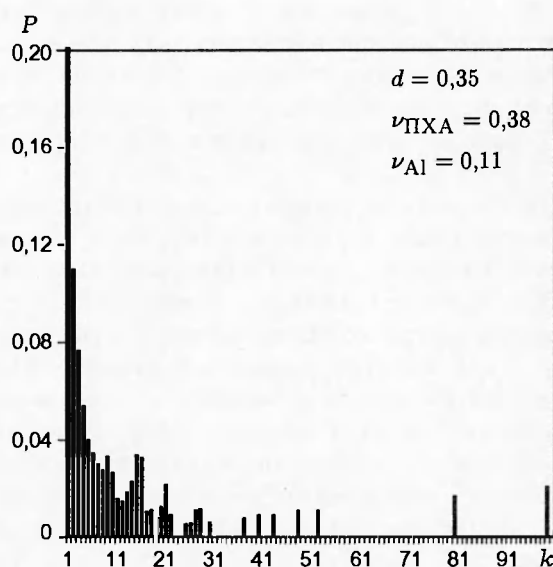


Рис. 2. Распределение массы кластеров контактирующих частиц алюминия

На рис. 2 показаны функции распределения $P(k)$ для $d = 0,35$, $\nu_{\text{ПХА}} = 0,38$, $\nu_{\text{Al}} = 0,11$. За единицу массы принята масса одной частицы алюминия. Анализ показывает, что распределение является многомодальным. Увеличение объемной доли алюминия в ГКС или уменьшение размеров исходных частиц металла приводит к расширению спектра кластеров (субагломератов) и к появлению новых мод спектра.

Среднемассовый диаметр субагломератов определяется соотношением $D_{43}^1 = d \sum_{k=1}^{\infty} k^{1/3} P(k)$. Верхний индекс 1 указывает на то, что среднемассовый диаметр получен для единичного диаметра частиц окислителя. С учетом геометрического подобия задачи среднемассовый диаметр агломерата при произвольном диаметре частицы окислителя $D_{\text{ПХА}}$ определяется соотношением $D_{43} = D_{43}^1 D_{\text{ПХА}}$, где коэффициент пропорциональности D_{43}^1 зависит только от относительного диаметра частиц алюминия и объемных концентраций частиц окислителя и алюминия. Полученное соотношение согласуется с экспериментально известной пропорциональностью среднемассового диаметра агломератов и среднемассового диаметра частиц окислителя [8–13].

На рис. 3 приведены зависимости единичного среднемассового диаметра D_{43}^1 от объемной концентрации алюминия в ГКС для разных относительных диаметров частиц алюми-

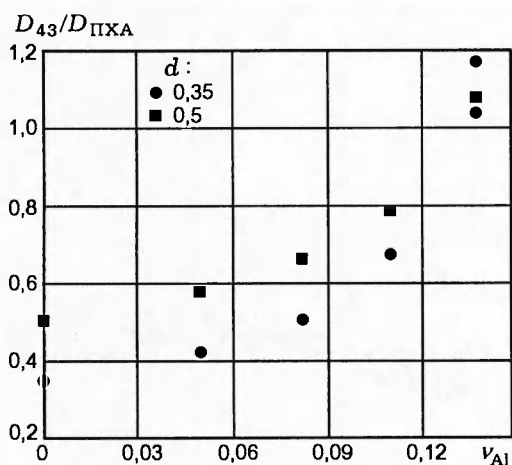


Рис. 3. Зависимость относительного среднего массового диаметра субагломератов от объемной концентрации металла в ГКС ($\nu_{ПХА} = 0,38$)

ния при $\nu_{ПХА} = 0,38$. Полученная зависимость имеет экспоненциальный характер, что согласуется с экспериментальными данными работы [11].

Анализ показывает, что при малых объемных концентрациях ($\nu_{Al} < 0,08$) основная масса алюминия приходится на кластеры, содержащие не более 10–20 частиц. Однако уже при $\nu_{Al} \approx 0,17$ более 70 % массы алюминия, содержащегося в топливе, сосредоточено в одном крупном кластере, обеспечивающем связность системы. При спекании частиц такой системы будет получен монолит (каркас), содержащий внутри себя вкрапления более мелких кластеров (не связанных с ним). Полученные результаты качественно остаются справедливыми и для других концентраций окислителя.

Возникает вопрос: как изменяется размер самого крупного кластера в системе с увеличением объемной концентрации алюминия и при каких плотностях возникает связная структура, простирающаяся от одной границы системы к другой. На рис. 4 приведена зависимость максимального размера кластера, отнесенного к размеру системы в зависимости от объемной концентрации алюминия для $d = 0,35$ и $\nu_{ПХА} = 0,38$. Для рассмотренной системы, начиная с концентрации $\nu_{Al} \approx 0,17$, размеры наибольшего кластера совпадают с размерами всей системы (относительный максимальный размер кластера равен единице). Таким образом, при $\nu_{Al} \geq 0,17$ в системе образуется кластер, простира-

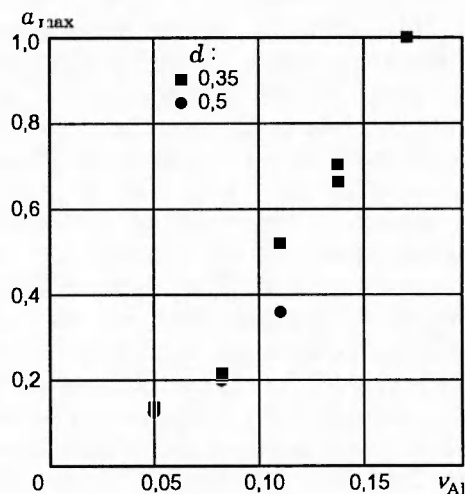


Рис. 4. Зависимость максимального относительного размера кластеров контактирующих частиц алюминия в ГКС (a_{max}) от объемной концентрации алюминия ($\nu_{ПХА} = 0,38$)

ющийся на всю систему и обеспечивающий ее связность. При сгорании такого топлива может оставаться твердый несгоревший остаток (каркас), форма которого повторяет форму заряда твердого топлива. При горении ГКС такой кластер будет испытывать разрушающее действие со стороны газообразных продуктов сгорания, поэтому реальные концентрации алюминия, при которых образуется твердый несгоревший остаток, будут превышать пороговое значение $\nu_{Al} \approx 0,17$ образования единого связного кластера контактирующих частиц.

При $\nu_{Al} < 0,15$ вероятность образования кластера, охватывающего всю систему, близка к нулю. При $\nu_{Al} \approx 0,15 \div 0,17$ наблюдаются значительные колебания размеров наибольших кластеров: от опыта к опыту в системе могут образовываться как небольшие кластеры с размерами, существенно меньшими размеров системы, так и крупные кластеры, охватывающие всю систему. Флуктуации убывают с ростом размеров системы, и можно утверждать, что для системы бесконечного объема будет существовать пороговое значение концентрации, близкое к $\nu_{Al} \approx 0,17$, выше которого в системе с вероятностью единица образуется связный кластер, охватывающий всю систему.

Заметим, что многие свойства ГКС определяются кластерами контактирующих частиц алюминия. К таким свойствам относятся, на-

пример, теплопроводность и электропроводность ГКС [14]. Контактующие частицы алюминия образуют мостики, способствующие повышению тепло- и электропроводности материала. Электропроводность неметаллизированных ГКС близка к нулю. Добавление металла в малых концентрациях ($\nu_{Al} < 0,15$) не приводит к изменению электропроводности ГКС. Если объемная концентрация металла превышает значение $\nu_{Al} = 0,17$, в системе образуются цепочки контактирующих частиц, пересекающие весь образец, что приводит к скачкообразному увеличению электропроводности. Дальнейшее повышение концентрации металла в ГКС плавно увеличивает электропроводность материала. При $\nu_{Al} \approx 0,15 \div 0,17$ наблюдаются существенные флуктуации электропроводности ГКС, связанные с тем, что вероятность образования цепочки контактирующих частиц, пересекающей весь образец ГКС, меньше единицы.

Многие свойства ГКС, в первую очередь акустические и электромагнитные, определяются взаимным расположением частиц дисперсных компонентов; взаимное расположение частиц в топливе определяет рассеяние и затухание звуковых и электромагнитных волн в материале.

Одной из наиболее важных характеристик системы, содержащей частицы, является парная корреляционная функция $g(r)$, которая определяется как

$$g(r) = \frac{dN(r, dr)}{4\pi r^2 n dr}$$

для пространственной задачи и как

$$g(r) = \frac{dN(r, dr)}{2\pi r n dr}$$

для плоской задачи, где $dN(r, dr)$ — число частиц в шаровом (круговом) слое $[r, r + dr]$, осредненное по всем частицам, выбранным в качестве центра шарового (кругового) слоя; n — среднее число частиц в единице объема ГКС.

Так как размеры реального расчетного объема ограничены, для каждой частицы определяли минимальное расстояние до границ объема и вклад данной частицы в $dN(r, dr)$ для всех r , меньших этого расстояния. Это позволило избежать искажений функции $g(r)$ за счет краевых эффектов. При расчете $dN(r, dr)$ и корреляционной функции принимали $dr = 0,1$.

На рис. 5 показана парная корреляционная функция частиц окислителя при $\nu_{ПХА} =$

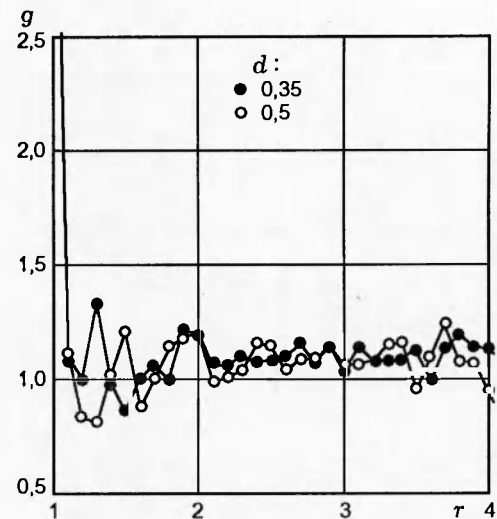


Рис. 5. Парная корреляционная функция частиц окислителя в ГКС ($\nu_{ПХА} = 0,38$, $\nu_{Al} = 0,137$)

0,38, $\nu_{Al} = 0,137$ и разных диаметрах частиц алюминия. Анализ показывает, что статистическая структура ГКС определяется взаимным влиянием компонентов: парная корреляционная функция частиц окислителя существенно зависит от концентрации алюминия в топливе и размера его частиц. Так, радиус корреляции частиц окислителя намного больше при наличии в системе частиц алюминия, чем без них, при одинаковой объемной концентрации окислителя. Увеличение диаметра частиц алюминия также ведет к увеличению радиуса корреляции частиц окислителя, а период функции $g(r)$ для частиц алюминия пропорционален их относительному диаметру.

В работе [8] показано, что для образования агломератов при горении ГКС фундаментальное значение имеет координационное число, определяемое как число контактов данной частицы алюминия с соседними, а также его функция распределения для данного топлива. На рис. 6 приведена функция распределения координационного числа частиц алюминия в топливе с $\nu_{ПХА} = 0,38$ при разных значениях ν_{Al} и d .

С увеличением концентраций частиц алюминия и окислителя и уменьшением относительного диаметра частиц алюминия увеличивается среднее число контактов частиц алюминия, что способствует агломерации металла при горении ГКС.

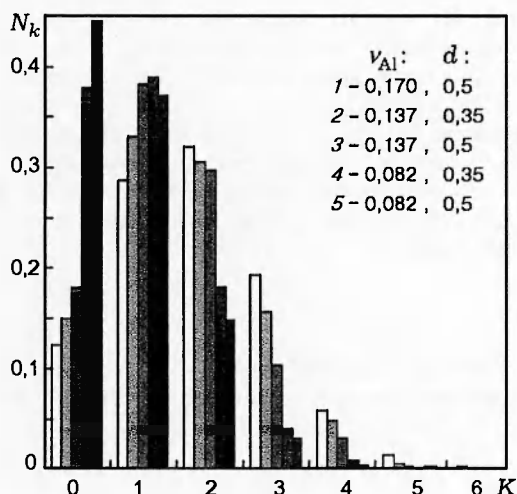


Рис. 6. Распределение координационных чисел частиц алюминия (K) в ГКС:

$v_{ГКСА} = 0,38$; N_k — относительное число частиц алюминия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена аналоговая модель случайного размещения твердых сфер в пространстве (твердых дисков на плоскости), с помощью которой проведено численное моделирование статистической структуры металлизированных ГКС.

Проведено параметрическое исследование структуры ГКС в широком диапазоне размеров частиц алюминия и концентраций компонентов.

Показано, что при горении ГКС могут образовываться субагломераты, размеры которых линейно зависят от размеров частиц окислителя. Эта зависимость чисто геометрическая и, по-видимому, слабо зависит от физических свойств компонентов. Статистическая структура ГКС зависит от взаимного влияния компонентов: парная корреляционная функция частиц окислителя существенно зависит от концентрации алюминия в топливе и размера его частиц.

Показано, что существует критическое значение концентрации алюминия в ГКС, выше которого после сгорания топлива остается прочный остаток, образованный спекшимися частицами алюминия, форма которого повторяет форму заряда твердого топлива.

Результаты численного моделирования согласуются с известными экспериментальными данными.

Детальная модель агломерации металла при горении ГКС должна учитывать динамику многостадийного процесса, включающего спекание частиц алюминия, их плавление, объединение в субагломераты, дробление субагломератов под действием газообразных продуктов сгорания, выход субагломератов на поверхность горения, их объединение в агломераты и отрыв агломератов от поверхности горения. Разработанный метод позволяет определить «начальные условия» этого динамического процесса и тем самым учесть влияние статистической структуры топлива на сам процесс и на распределение агломератов.

Предложенный метод открывает новые возможности для численного моделирования различных свойств ГКС, к которым относятся смеси твердые ракетные топлива, смеси взрывчатые вещества, системы безгазового горения, а также многие композиционные материалы, содержащие твердые частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вальцифер В. А., Степанов А. Е. Расчет координационного числа частиц металла в смешанных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 4. С. 65–67.
2. Фролов В. М. Расчет среднестатистического сечения смеси системы с учетом анизотропного распределения связующего // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 36–41.
3. Амбарцумян Р. В., Мекке Й., Штойян В. Введение в стохастическую геометрию. М.: Наука, 1989.
4. Кендалл М., Моран П. Геометрические вероятности. М.: Наука, 1972.
5. Stoyan D., Kendall W. S., Mecke J. Stochastic Geometry and Its Applications. Berlin: Akademie-Verlag, 1987.
6. Ripley B. D. Spatial Statistics. New York — Chichester: J. Wiley & Sons, 1981.
7. Monte Carlo Methods in Statistical Physics / K. Binder (Ed.). Berlin—Heidelberg—New York: Springer-Verlag, 1979.
8. Григорьев В. Г., Куценогий К. Г., Зарко В. Е. Модель агломерации алюминия при горении смесевых композиций // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 4. С. 9–17.
9. Cohen N. S. A Pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants // AIAA Journal. 1983. V. 21, N 5. P. 720–725.
10. Sambamurthi T. K., Price E. W., Sigman R. K. Aluminum agglomeration in solid-propellant combustion // AIAA Journal. 1984. V. 22, N 8. P. 1132–1138.

11. **Кашпоров Л. Я., Фролов Ю. В., Острцов Г. А. и др.** Исследование агломерации и диспергирования к-фазы при горении модельных составов с большим содержанием порошкообразных металлов // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 33-43.
12. **Бабук В. А., Белов В. П., Ходосов В. В. и др.** Исследование агломерации частиц алюминия при горении в составе смесевых конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 3. С. 20-25.
13. **Григорьев В. Г., Зарко В. Е., Куценогий К. П.** Экспериментальное исследование агломерации частиц алюминия при горении конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 3-10.
14. **Фролов Ю. В., Пивкина А. Н.** Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 3-19.

*Поступила в редакцию 24/VIII 1998 г.,
в окончательном варианте — 2/II 1999 г.*
