

УДК 662.612

МЕХАНИЗМ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОРЕНИЯ В ПОРИСТЫХ НАНОТЕРМИТАХ

© 2023 г. В. Г. Кириленко¹, А. Ю. Долгобородов^{1, 2, 3*}, М. А. Бражников¹, М. Л. Кусков¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: aldol@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Процесс быстрого горения наноразмерных пористых смесей Al + CuO в кварцевых трубках исследован с помощью высокоскоростной видеосъемки. Математическая обработка кинограмм, полученных с использованием нейтральных светофильтров разной толщины, позволила определить скорости горения на различных участках трубки и экспериментально оценить размеры зон воспламенения и горения наноразмерного термита. Для объяснения механизма распространения горения предложена простая, основанная на законе Дарси, модель фильтрации горячих продуктов через макропоры. По результатам модельных экспериментов с горением наноразмерного термита в трубках с инертными преградами (стеклянные микросферы, воздушные промежутки) получены данные, которые позволили разработать простой алгоритм оценки проницаемости наноразмерной смеси и давления в зоне горения.

Ключевые слова: наноразмерные термиты, горение, зона воспламенения, градиент давления, скорость фильтрации, закон Дарси.

DOI: 10.31857/S0207401X23080058, **EDN:** NYOWOE

1. ВВЕДЕНИЕ

Термитные составы с наноразмерными компонентами (далее — нанотермиты (НТ)) имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными смесями окислитель—горючее. За счет увеличения поверхности контакта между реагентами и уменьшения ограничений по тепло- и массопереносу НТ имеют существенно более высокую скорость распространения пламени по сравнению с их микронными аналогами. Скорость распространения горения в высокопористых НТ может достигать более 1000 м/с, при этом выделяемая тепловая энергия сравнима или превосходит теплоту взрыва обычных взрывчатых веществ.

Активные исследования НТ начались с 2000-х годов. В настоящее время имеется большое число публикаций как по методам создания НТ, так и по изучению их свойств. Обзор последних достижений в этой области можно найти, например, в работах [1–5]. Наноразмерные термиты находят свое применение при решении ряда технических задач, таких как разработка новых инициаторов, газогенераторов, микродвигателей и др. Среди

многообразия термитных композиций наиболее привлекательными по энергосодержанию являются смеси Al с оксидами Cu, Mo и Bi.

Для улучшения характеристик НТ необходимо выяснить механизм распространения реакции горения в объеме НТ-смеси, разработать способы изучения этого механизма и оценить параметры, влияющие на распространение реакции горения (РРГ). Скорость РРГ, т.е. скорость, с которой исходная смесь “охватывается” реакцией, характеризует макрокинетику процесса. На эту скорость, как полагают многие исследователи [6–13], в большей степени влияет газовыделение в процессе реакции и пористость состава, а не температура, определяющая кинетику реакции взаимодействия компонентов НТ. Газовыделение создает давление, а пористость — каналы тепло- и массопереноса. Механизм тепло- и массопереноса из реагирующей смеси в глубь исходного вещества является для высокопористых НТ важным объектом исследования [7–10, 13–17].

Распространение реакции горения в НТ-смеси, помещенной в оболочку, является сложным и

разномасштабным процессом. Он включает в себя горение наночастиц, которое при необходимой температуре нагрева определяется кинетикой реакции между окислителем и горючим, находящимися в непосредственном контакте. За счет газовой выделенности и высокой температуры возникает значительный градиент давления [10, 14], который вызывает перемешивание реагентов и продуктов. Затем происходит инжекция промежуточных продуктов в глубь исходной пористой смеси, что приводит к созданию новых очагов реакции в разных направлениях. При горении термитных смесей на основе нанодисперсного Al по данным пирометрических измерений наблюдаются температуры, достигающие 3100–3500 К [7, 13]. При таких температурах образуется существенное количество газообразных продуктов, в том числе целый ряд газообразных субоксидов AlO , Al_2O , Al_2O_2 и др. [11, 12].

Кроме зон воспламенения и горения существует и зона догорания, в которой при разрушении оболочки происходит осевое и радиальное распространение (разлет) дореагирующих компонентов. В качестве простой аналогии РРГ можно привести пример “верхового” лесного пожара, который со скоростью ветра (вовлекающего в движение высокотемпературные продукты горения, горящие ветки и хвою и подводящего кислород в зону горения) за короткое время в состоянии поджечь громадные территории лесного массива, хотя скорость горения древесины при этом сравнительно невысока.

В высокопористых термитных смесях нет определенной границы между исходным и горящим веществом (фронта горения). Область воспламенения имеет неоднородную фрактальную структуру (за счет прорыва горячих продуктов в поры) и значительные размеры (порядка нескольких мм). В силу указанных причин измеряемая скорость процесса может зависеть от метода измерения (оптический, электроконтактный, регистрация с помощью термопар, датчиков давления и т.д.).

При использовании оптических способов регистрации распространения по веществу фронта свечения и в предположении, что лишь небольшая часть НТ-смеси прореагировала за ним, можно с большой вероятностью утверждать, что эта скорость не является результатом быстрой кинетики, а есть следствие высокоскоростной инжекции горячих промежуточных продуктов через макропоры. При этом средняя скорость этого процесса при прочих равных условиях зависит, в основном, от установившегося градиента давления и пористости (макроскопической и микро-

скопической) исходной НТ-смеси. В настоящей работе с целью подтверждения выдвинутых выше предположений экспериментально исследовано РРГ нанодисперсной смеси $Al + CuO$ насыпной плотности в закрытых кварцевых трубках с инертными преградами (воздушные промежутки, вискоза, полые стеклянные микросферы) и без таковых.

Регистрация распространения процесса проводилась с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro LC310 (США) при скорости съемки 350–440 тыс. кадр/с. Специально проведенные опыты по регистрации излучения калиброванного источника показали, что для измерения свечения минимальной интенсивности, которое регистрирует видеокамера при высокоскоростной съемке, яркостная температура должна превышать 1500 К. Излучение продуктов горения с меньшей яркостной температурой не регистрировалось. Анализ экспериментальных результатов выполняли на основе данных высокоскоростной видеорегистрации интегрального свечения продуктов, возможность распространения впереди слабосветящейся зоны газообразных продуктов с интенсивностью излучения ниже порога регистрации видеокамеры Phantom Miro LC310 в работе не обсуждается. Также в настоящей работе не рассматривается вопрос об излучательной способности продуктов горения ввиду сложности ее оценки для постоянно меняющегося состава в условиях эксперимента.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные материалы и подготовка НТ-образцов

Смеси термитов готовили ультразвуковым смешиванием нанодисперсных порошков Al и CuO в жидкой среде. Методы изготовления и характеристики полученных таким образом составов подробно описаны в работах [6, 7, 14, 15]. В качестве исходных компонентов смеси использовались: нанодисперсный порошок Al (nAl) со средним размером частиц сферической формы 100 нм (получен в ФИЦ ХФ РАН левитационно-струйным методом [18] с использованием модифицированной установки MIGEN [19], содержание активного металла – более 90%) и нанодисперсный порошок меди ($nCuO$), содержащий сферические частицы диаметром 40–50 нм (“Передовые порошковые технологии”, Томск). Смеси готовили с массовым соотношением компонентов Al/CuO , близким к стехиометрии (19/81 мас.%), высушивали, просеивали через си-

то с размером ячейки 0.08 мм и проверяли по методикам, описанным в работах [7, 20, 21].

В опытах использовали трубки из кварцевого стекла длиной до 190 мм, внутренним диаметром 2.5–5 мм и толщиной стенки 1–2.5 мм. Масса загрузки образцов смеси в опытах не превышала 800 мг. Среднюю пористость состава рассчитывали по формуле: $\varepsilon = 1 - \rho/\rho_{TMD}$, где ρ/ρ_{TMD} – относительная плотность в долях от теоретической максимальной плотности смеси ($\rho_{TMD} = 5.01 \text{ г/см}^3$). В зависимости от внутреннего диаметра и длины трубки средняя насыпная плотность смеси находилась в пределах $(0.14\text{--}0.16)\rho_{TMD}$. Торцы трубки запаивались пластиком, а нижняя часть закреплялась на стандартной мишени (см. рис. 1) для лазерного инициирования [22]. В специальных опытах в трубках находились инертные преграды: воздушные промежутки, вискоза, стеклянные микросферы. Использовали пустотелые микросферы внешним диаметром 80 мкм и плотностью засыпки $\approx 0.2 \text{ г/см}^3$. Воздушные промежутки в трубках формировались с помощью слоев уплотненной вискозы толщиной 1–2 мм.

2.2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Иницирование горения исследуемого образца НТ в трубке 6 осуществлялось импульсом лазерного диода 3 с длиной волны излучения 808 нм. Лазерный луч фокусировался линзой 4 на нижнюю часть боковой поверхности трубки, заполненной НТ-смесью. Максимальная плотность мощности излучения достигала 1 кВт/см^2 , длительность лазерного импульса задавалась управляющим компьютером 1. По команде с компьютера блок управления 2 выдавал TTL-синхроимпульс прямоугольной формы, передний фронт которого запускал драйвер лазерного диода и триггер высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro LC310 (США) 8, а задний фронт – отключал лазер. Стекла 5 служат для защиты оптической системы лазера и видеокамеры от разлетающихся осколков трубки и продуктов реакции НТ. Управление текущими настройками видеокамеры, сохранение и обработка видеофайлов осуществлялись компьютером с использованием программного обеспечения Vision Research (США).

После обработки экспериментальных кинограмм (последовательности кадров скоростной съемки РРГ) строили $x-t$ диаграмму (за начало отсчета принимались координата точки и момент инициирования горения). Диаграмма позволяла с точностью от 1 до 6% определять среднюю

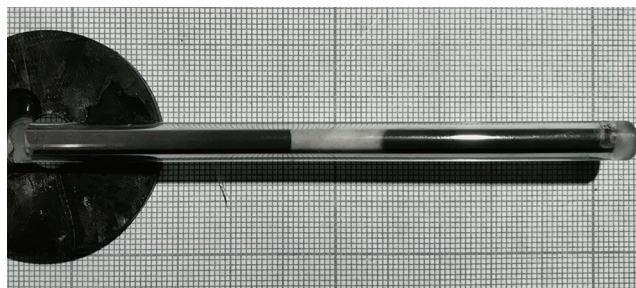


Рис. 1. Образец НТ-смеси (черный цвет), разделенный инертной преградой из пустотелых стеклянных микросфер (серый цвет).

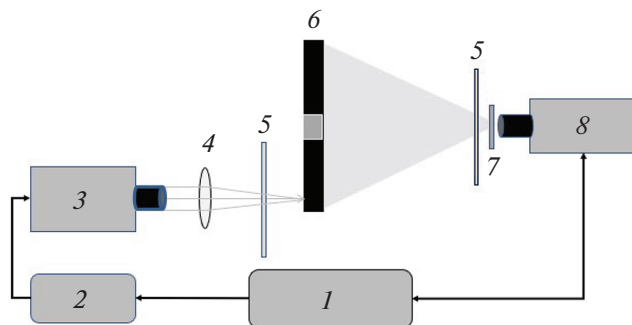


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – управляющий компьютер, 2 – интерфейс управления, 3 – лазерный диод, 4 – линза, 5 – защитные стекла, 6 – исследуемый образец, 7 – нейтральный светофильтр, 8 – камера Phantom Miro LC310.

скорость РРГ на различных участках трубки. Изменения скорости по оси трубки рассчитывали численным дифференцированием исходной $x-t$ диаграммы. Видеозаписи, сделанные с использованием нейтральных светофильтров 7 разной толщины, обеспечивали измерение скоростей РРГ и получение максимальной информации о ширине зоны воспламенения НТ-смеси.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Экспериментальное определение скорости РРГ

Основная часть исследований процесса РРГ проводилась в вертикально расположенных трубках, чтобы исключить геометрические искажения зоны горения, возникающие в горизонтальных трубках [6, 7]. На рис. 3 показана кинограмма опыта в трубке (внутренний диаметр $d_{in} = 3.5 \text{ мм}$, толщина стенки $h_w = 1 \text{ мм}$). От момента инициирования (первый кадр) и вплоть до 10-го кадра скорость РРГ растет и достигает $\sim 870 \text{ м/с}$ (см. рис. 4). При этом в передней части зоны горения видна слабосветящаяся область, предшествующая интенсивному свечению (формирование ее

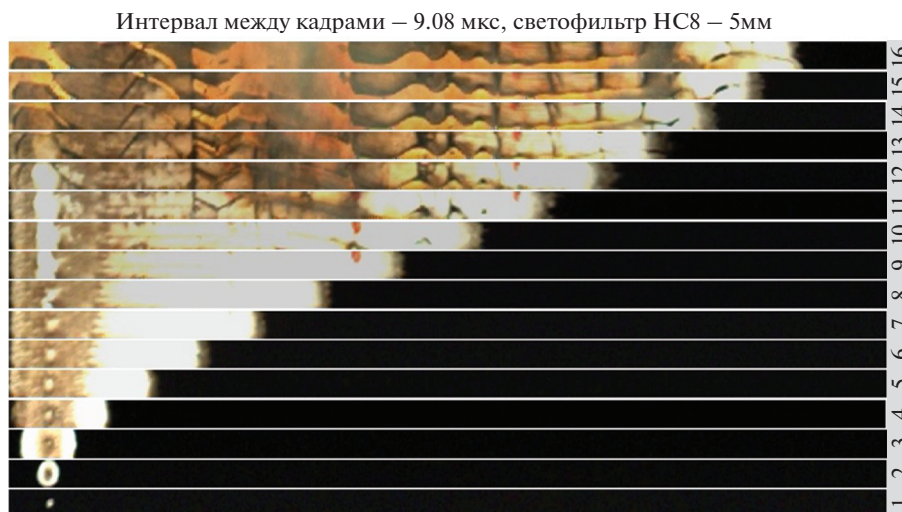


Рис. 3. Кинограмма РРГ в тонкостенной трубке ($h_w = 1$ мм).

заметно после четвертого кадра). На 10-ом кадре видно, что в стенке трубки появляется трещина, и далее область разрушения оболочки “догоняет” зону горения. В результате происходит сброс давления в трубке и скорость падает ниже 500 м/с. Затем скорость снова начинает расти до образования новой трещины в оболочке и так ее колебания в диапазоне от 450 до 700 м/с наблюдаются до конца трубки (см. рис. 4).

По нашему мнению, эти результаты подтверждают влияние давления на скорость РРГ. В трубках с более толстой стенкой ($h_w \geq 2$ мм) разрушения оболочки в процессе продвижения зоны горения не происходит, и скорость РРГ растет с переменным градиентом. Разрушение трубки возникает одновременно по всей длине в процессе догорания НТ-смеси, который длится от 3 до 12 мс в зависимости от массы заряда и прочности трубки.

Результаты регистрации процесса свечения в длинной (190 мм) трубке (см. рис. 5) показывают, что на начальном участке разгона реакции (~10 мм от точки инициирования) градиент скорости составляет около 50 м/(с · мм), а затем он снижается до средних значений 4–5 м/(с · мм). В дальнейшем такой режим распространения будем называть квазистационарным. Отметим, что к концу трубки скорость РРГ может достигать 1100 м/с.

Для исследования механизма РРГ в трубки встраивались инертные преграды и изучалось их влияние на характеристики процесса распространения волны горения. Общий вид такого образца схематично представлен на рис. 6.

В табл. 1 приведены данные по измерению скоростей РРГ на разных участках составного за-

ряда НТ Al/CuO ($\epsilon = 0.85$) и разных преград (u_{av} и u_{max} — средняя и максимальная скорости, u_{I-II} — скорость на границе раздела зон I и II, L_I , L_{II} и L_{III} — размеры соответствующих зон, см. рис. 6). На рис. 7 показаны отдельные кадры скоростной съемки РРГ в трубке с воздушным промежутком (скорость съемки — 400 тыс. кадр/с). Нулевой кадр слева — фотография исходного образца с калибровочным масштабом.

На первых десяти кадрах кинограммы, соответствующих участку I рис. 6, виден установившийся квазистационарный режим РРГ. Далее, в воздушном зазоре на участке II (кадры 11–18) начинается резкое увеличение скорости РРГ с одно-

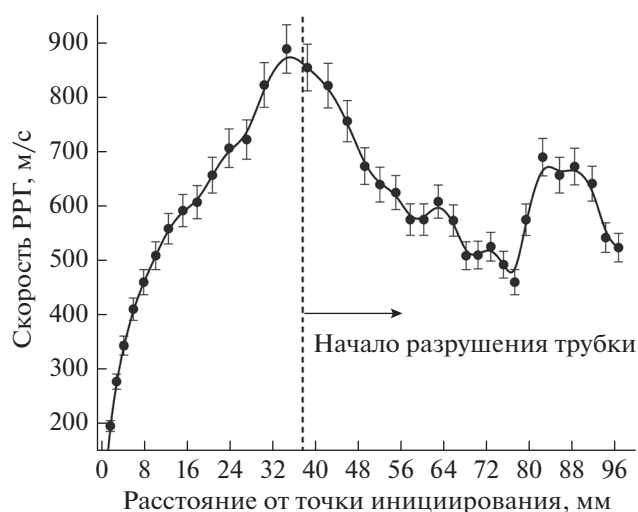


Рис. 4. Скорость РРГ в разных сечениях тонкостенной трубки ($h_w = 1$ мм, $d_{in} = 3.5$ мм).

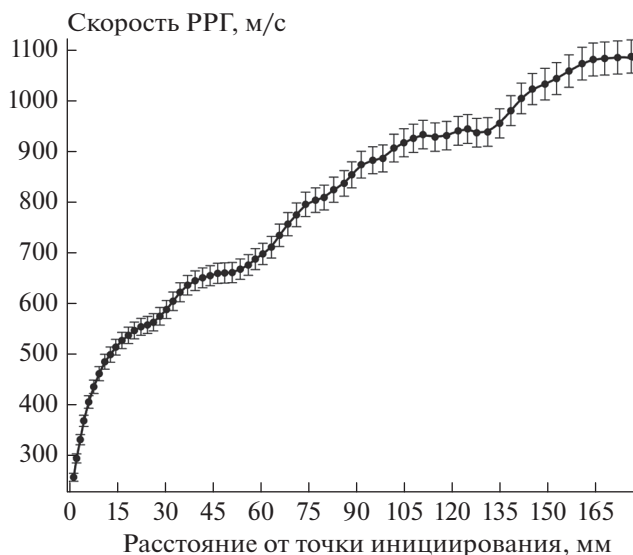


Рис. 5. Скорость РРГ в разных сечениях толстостенной трубки ($h_w = 2.5$ мм, $d_{in} = 2.5$ мм).

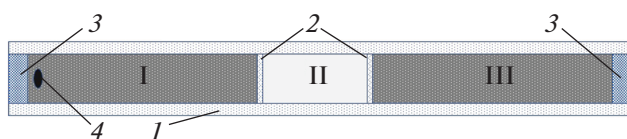


Рис. 6. Схема составного заряда для исследования РРГ в НТ-смеси (I, III) с преградой (II): 1 – кварцевая трубка, 2 – перегородки из вискозы (только для воздушной преграды), 3 – пластиковые заглушки, 4 – область лазерного инициирования.

временным падением уровня свечения (температуры) горячих струй. При этом максимальная скорость распространения свечения возрастает до 1800 м/с и более. Затем после реинициирования РРГ в НТ-смеси участка III на нем практически сразу устанавливается та же скорость, что и в области I (кадры 19–26). Одновременно регистрируется повышенная интенсивность свечения, кото-

рое распространяется по участку II в обратном направлении со скоростью (1100 ± 40) м/с, что свидетельствует о потоке горячих продуктов из области III (кадры 20–26 с относительно большим уровнем свечения в области II). На рис. 8 и 9 представлена $x-t$ диаграмма обработки данной видеорегистрации и даны значения скорости РРГ в разных сечениях трубки. Резкое падение скорости горячих струй перед их истечением в воздух (до 500 м/с) происходит из-за перегородок 2, формирующих воздушный промежуток (см. рис. 6). В экспериментах с частично заполненными трубками, где НТ-смесь и воздух находятся в непосредственном контакте, скорость горячих струй после выхода на границу раздела не падает, а сразу резко увеличивается почти в три раза (см. табл. 1, строка 2). Введение в трубку с НТ-смесью воздушных промежутков позволяет значительно снизить массу заряда при небольшом уменьшении средней скорости РРГ по сравнению с полностью заполненной трубкой той же длины.

Следует отметить, что полученные нами результаты с воздушными промежутками отличаются от результатов работы [8]. Согласно данным из этой работы, температура горячих продуктов реакции $\text{Al} + \text{CuO}$ при их расширении в воздух не меняется из-за продолжающейся в них реакции и составляет в среднем ~ 3000 К. Однако в наших опытах регистрируется падение интенсивности свечения, что может свидетельствовать о снижении температуры за счет расширения продуктов, несмотря на возможное протекание реакции (см. рис. 7).

В опытах с преградой из вискозы также была обнаружена возможность реинициирования РРГ в НТ-смеси участка III, но ввиду сложной иррегулярной структуры преграды из вискозы опыты с ней больше не проводились.

В дальнейшем проводились эксперименты с преградами, имеющими регулярную структуру из стеклянных микросфер определенного размера.

Таблица 1. Величины скорости РРГ в НТ-смеси с разными типами преград

Тип преграды	Участки составного заряда (рис. 6)								
	I (Al/CuO)				II (преграда)			III (Al/CuO)	
	L_I , мм	u_{av} , м/с	u_{max} , м/с	u_{I-II} , м/с	L_{II} , мм	u_{av} , м/с	u_{max} , м/с	L_{III} , мм	u_{av} , м/с
Воздух	46	830 ± 20	990 ± 20	500 ± 20	27	1700 ± 50	1820 ± 30	38	840 ± 20
	57	560 ± 10	650 ± 20	640 ± 20	36	1430 ± 30	1460 ± 30	Отсутствует	
Вискоза	52	820 ± 10	910 ± 20	910 ± 20	13	280 ± 20	350 ± 30	36	780 ± 20
Стеклянные микросферы, 80 мкм	51	830 ± 10	880 ± 20	850 ± 10	14	460 ± 10	490 ± 40	36	740 ± 20

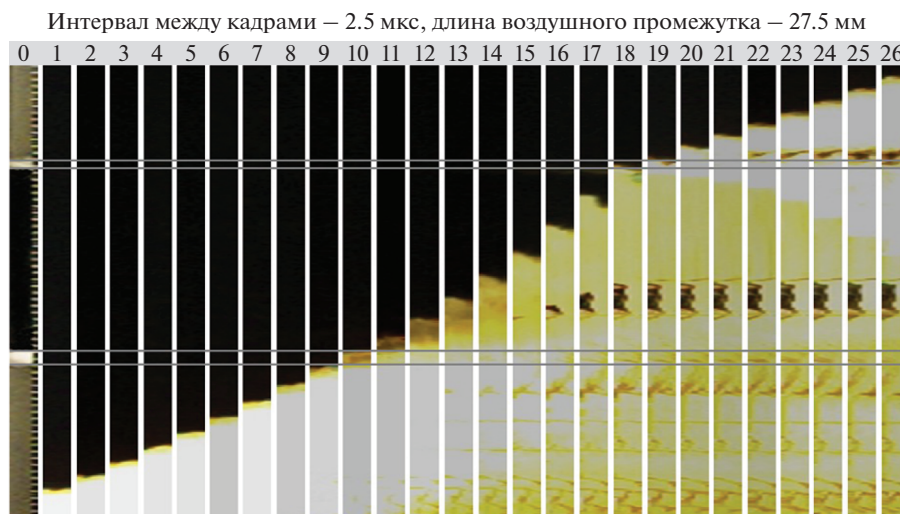


Рис. 7. Кинограмма РРГ в трубке с воздушным промежутком (без светофильтра).

Результаты обработки данных видеорегистрации для одного из опытов в трубке с такой преградой представлены на рис. 10 и 11. Из рис. 11 видно, что после выхода на границу с преградой на начальном участке происходит резкое снижение скорости распространения свечения в преграде (область II) почти в три раза. Однако в дальнейшем (через ~ 8 мкс) происходит восстановление скорости распространения свечения до средних значений около 460 м/с. После фильтрации горячих продуктов через слой микросфер происходит реиницирование горения НТ на участке III. Скорость РРГ начинает расти и быстро достигает величин, близких к значениям на участке I.

Полученные результаты по передаче РРГ через инертные преграды из микросфер могут быть описаны в рамках упрощенной модели фильтрации горячих продуктов в приближении идеального газа.

3.2. Режим фильтрации при горении НТ

3.2.1. Описание модели РРГ в низкоплотной НТ-смеси

Состав термитной смеси Al/CuO после изготовления и просеивания представляет собой пористые конгломераты со средним размером ~ 80 мкм, каждый из которых состоит из агломерированных наночастиц исходных компонентов nAl и nCuO. При этом между самими конгломератами существуют макропоры, сравнимые с ними по размерам (см. рис. 12).

Скоростная видеосъемка процесса РРГ в смеси Al/CuO для квазистационарного режима показала наличие устойчивой двухзонной картины го-

ловной области — относительно слабосветящейся зоны, плавно переходящей в более ярко светящуюся область (см. рис. 3 и 7). Обе зоны распространяются по веществу примерно с одной и той же скоростью. В связи с этим было предположено, что яркая зона (с более высокой температурой) соответствует области, в которой начинается рост давления и полностью разрушаются конгломераты, а реакция в какой-то степени уже прошла и развивается далее по поверхности раздела наноразмерных компонентов смеси. Менее яркая зона — область, в которую за счет градиента давления горячие продукты и газообразные полупродукты проникают в виде струй по каналам макропор, поджигая конгломераты исходной смеси микронного размера (см. рис. 13).

Характерный размер зоны воспламенения Δx можно оценить экспериментально по относительному изменению яркости свечения вдоль оси трубки на определенном расстоянии от точки инициирования (~ 30 мм). Примем за начало отсчета положение края зоны максимального свечения, предположив, что это — граница зоны горения С и зоны воспламенения В, и будем отмечать относительное изменение яркости свечения от максимального до нулевого. Программное обеспечение камеры Phantom Miro LC310 позволяет надежно фиксировать интегральную (по спектру) яркость свечения в диапазоне изменения ее величины на порядок (от 25 до 255 в относительных единицах).

Для получения достоверных данных было проведено большое число экспериментов с видеосъемкой процесса РРГ в смеси Al/CuO ($\epsilon = 0.85$), в которых световой поток был ослаблен с помо-

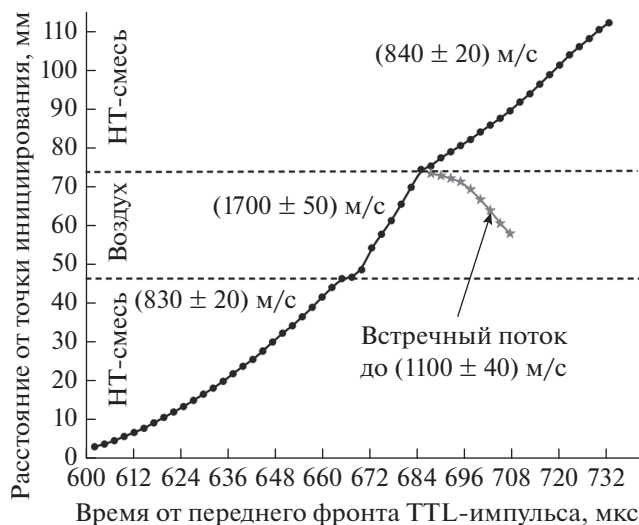


Рис. 8. Диаграмма $x-t$ видеорегистрации РРГ в трубке с воздушной преградой.

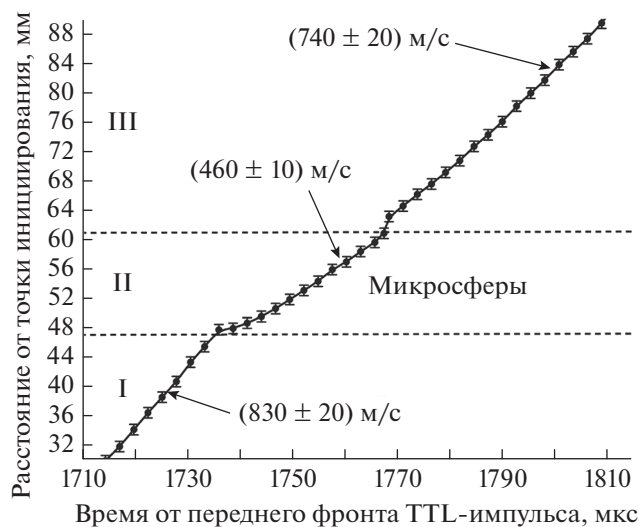


Рис. 10. Диаграмма $x-t$ видеорегистрации РРГ в трубке с преградой из стеклянных микросфер.

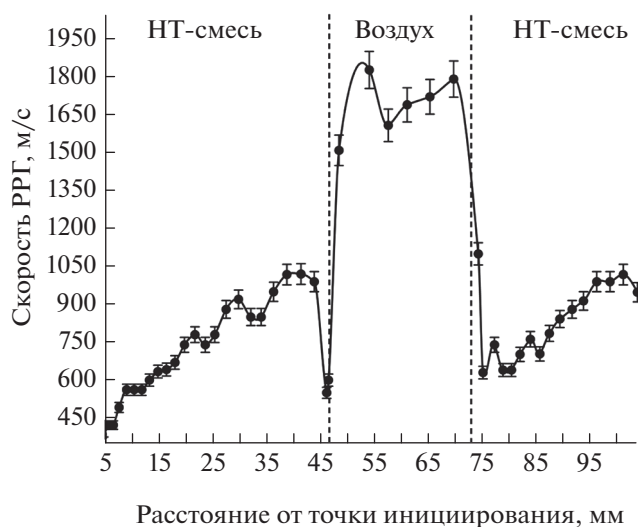


Рис. 9. Скорость РРГ в разных сечениях трубки с воздушной преградой в НТ-смеси.

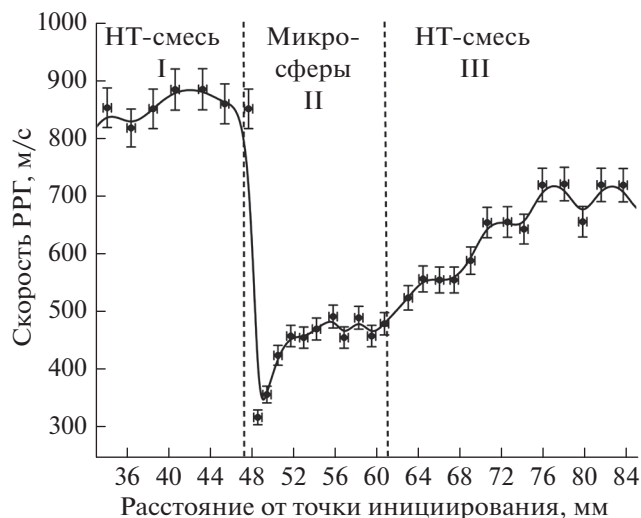


Рис. 11. Скорость РРГ в трубке с преградой из стеклянных микросфер в НТ-смеси.

шью нейтральных светофильтров марки НС-8. Толщина светофильтров l варьировалась в диапазоне от 0 (без светофильтра) до 5 мм; при $l = 5$ мм поток ослаблялся в ≈ 25 раз. Согласованность данных в опытах с разными светофильтрами, установленными на одном расстоянии от точки поджига (30 мм), позволила провести “сшивку” результатов измерений и получить обобщенный профиль изменения относительной яркости в зоне воспламенения В вплоть до зоны горения С при квазистационарном режиме РРГ. Этот экспериментальный профиль приведен на рис. 14. Из рисунка видно, что характерный размер Δx обозначает расстояние между точками на оси трубки,

на котором относительный уровень свечения меняется от 10% до 90%. Имеющийся на профиле перегиб ($\Delta x = 3.5-4$ мм) характеризует переход к области единичных горячих струй, которые вырываются вперед и формируют начало зоны слабого свечения.

Поскольку интенсивность свечения зависит от температуры в гораздо большей степени ($\sim T^4$), чем давление ($\sim T$), и газовыделение, в основном, происходит в зоне горения С, можно утверждать с достаточным основанием, что зона появления и нарастания свечения (граница зон А и В на рис. 13) и зона возникновения градиента давления в вы-

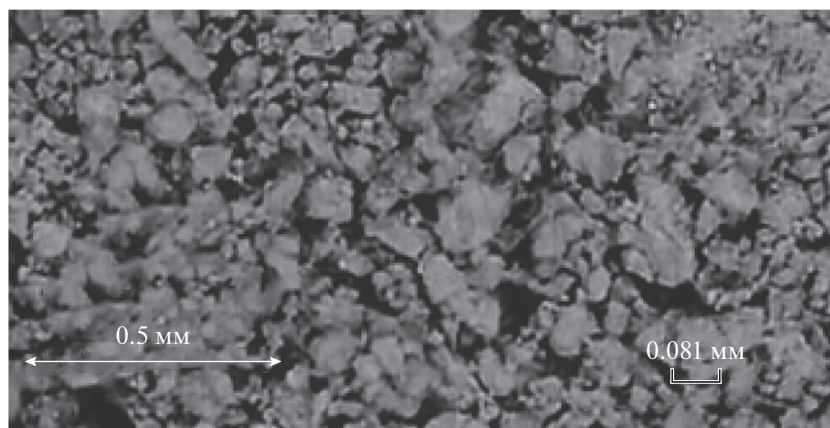


Рис. 12. Макроструктура исходной высокопористой НТ-смеси Al/CuO.

сокопористых НТ-составах (граница зон В и С) разнесены в пространстве на расстояние порядка Δx . Это предположение подтверждается данными работы [14], в которой приход волны горения регистрировался в нескольких сечениях трубки, как приемником излучения, так и датчиком давления. В своих экспериментах авторы зафиксировали задержку по времени начала регистрации импульса давления относительно оптического сигнала излучения фронта горения в диапазоне 5–6 мкс. При скорости распространения волны горения ~ 800 м/с ширина зоны воспламенения составит ~ 4 –5 мм, что соответствует нашим экспериментальным данным (см. рис. 14).

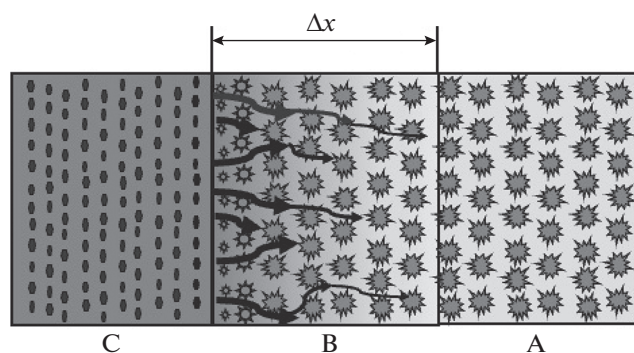


Рис. 13. Схема РРГ в НТ-смеси: А — исходная низкоплотная НТ-смесь, состоящая из пористых конгломератов микронного размера; В — зона воспламенения горячими струями, где реакция инициируется на поверхности отдельных конгломератов, при этом они разрушаются; ширина зоны Δx — расстояние, на котором происходит основное нарастание интенсивности свечения; С — зона горения, где реакция происходит по всей поверхности контакта наночастиц и вещество может находиться в любых фазовых состояниях; начинается быстрый рост давления с максимальным градиентом, за счет которого горячие струи инжектируются в зону В.

На рис. 15 наши данные по изменению интенсивности излучения по оси трубки и профиль нарастания давления из работы [14] представлены в относительных единицах. Так же как на рис. 14, начало координат находится у края зоны максимального свечения в предположении, что это — граница зоны горения С и зоны воспламенения В.

Из сопоставления экспериментальных данных (см. рис. 15) можно сделать вывод, что при распространении горения со скоростью ~ 800 м/с давление в трубке постоянно растет (с уменьшением градиента) и достигает своего максимального значения при удалении от границы начала свечения на расстояние ~ 30 мм. Можно предположить, что скорость РРГ, в основном, определяется начальным (максимальным, согласно данным работы [14]) градиентом давления, формируемым в узкой зоне на границе областей С и В.

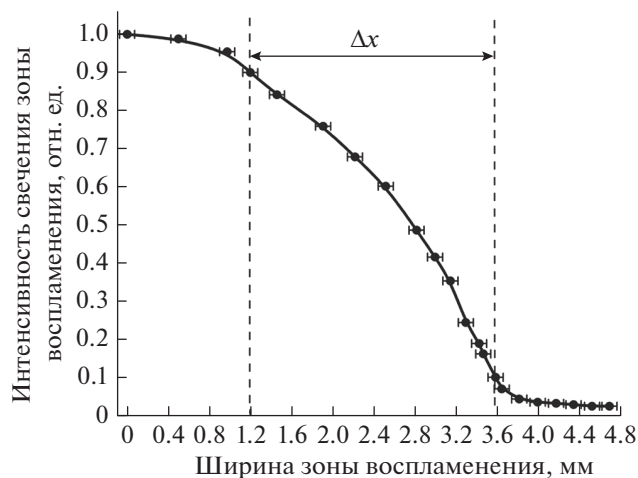


Рис. 14. Профиль изменения относительной яркости в зоне воспламенения НТ-смеси Al/CuO ($\epsilon = 0.85$).

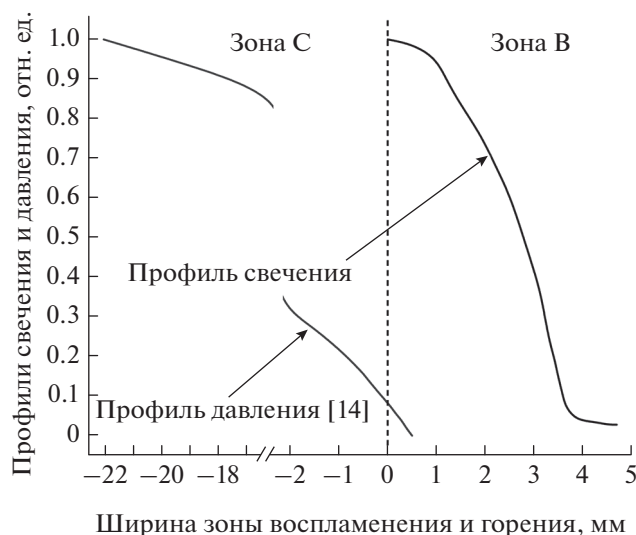


Рис. 15. Взаимное расположение профилей давления [14] и интенсивности излучения (в отн. ед.) при квазистационарном РРГ в трубке с НТ Al/CuO.

Для объяснения механизма квазистационарного процесса РРГ в такой системе можно предложить модель, в рамках которой инжекция высокотемпературных струй, поджигающих исходный состав, рассматривается в одномерном приближении, как процесс неизотермической фильтрации горячей субстанции через матрицу еще не прореагировавшего вещества с порами микронного размера. На основании сделанных ранее оценок [6, 9] считаем, что характерное время теплопроводности в макромасштабе много больше времени фильтрации через зону воспламенения, а модель процесса можно обосновать по закономерностям течения жидкости и газа в пористой среде [23, 24].

Пользуясь результатами, полученными при изучении РРГ в базовой смеси и модельных опытах с инертными преградами, в рамках рассмотренных предположений проведем оценку проницаемости НТ-смеси и давления на границе областей С и В (см. рис. 13).

3.2.2. Применение закона Дарси к описанию механизма РРГ

Предположим, что распространение потока горячего газа (струй) в высокопористой среде исходной НТ-смеси подчиняется закону Дарси (Darcy) [9, 23]. В одномерном приближении это полуэмпирическое соотношение, используемое для моделирования течения жидкости в пористой среде:

$$u_D = -\frac{K}{\mu} \frac{dP}{dx}, \quad (1)$$

где K — проницаемость пористой среды, μ — динамическая вязкость флюида струй, dP/dx — градиент давления в среде (в одномерном приближении), u_D — скорость фильтрации Дарси.

Поскольку скорость Дарси имеет смысл объемного расхода флюида через единичную площадку в единицу времени, средняя скорость течения горячих струй в поровых каналах u (которая определяется нами, как скорость распространения границы светящегося фронта), будет выше и связана со скоростью Дарси (u_D) соотношением [23]:

$$u = u_D / \epsilon. \quad (2)$$

В дальнейшем именно эту скорость u мы будем интерпретировать, как скорость фильтрации горячих струй через пористую среду.

По закону Дарси проницаемость K определяется только характеристиками структуры исходной пористой среды, однако для наноразмерных термитных смесей эта величина никогда не измерялась. Исходя из полуэмпирической модели Козени (Kozeny), проницаемость произвольных уплотненных слоев может быть определена по уравнению Козени—Кармана (Kozeny—Carman) как функция пористости ϵ и характерного размера пор d_p [23]:

$$K = \frac{\epsilon^3 d_p^2}{k_k (1 - \epsilon)^2}, \quad (3)$$

где k_k — константа Козени, определяемая опытным путем.

В экспериментах, описанных ранее, в центральную часть трубки с исходной НТ-смесью встраивалась преграда из стеклянных микросфер. При плотной упаковке пористость слоя одинаковых микросфер не зависит от их диаметра, и для расчета проницаемости (K_{sph}) такого слоя можно с большой точностью использовать упрощенное уравнение Козени—Кармана [23]:

$$K_{sph} = \frac{\epsilon^3 d^2}{180(1 - \epsilon)^2}, \quad (4)$$

где пористость ϵ для случайно упакованных сфер лежит в интервале от 0.38 до 0.41 (примем для нашей задачи $\epsilon_{sph} = 0.4$); d — диаметр микросфер, 80 мкм. Подставив указанные выше значения в выражение (4), получим для наших условий коэффициент проницаемости слоя сферических частиц $K_{sph} = 6.3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$.

Процесс распространения горения в высокопористой НТ-смеси обусловлен фильтрацией струй, среднепоровая скорость которых определяется экспериментально. Можно предположить, что струи

при температуре горения выше 3000 К [7, 8, 20] состоят из газовой фазы, образованной воздухом, содержащимся в порах, промежуточными продуктами окисления алюминия (субоксидами AlO , Al_2O и пр.), парами меди и др.

Скорость распространения горячих струй в преграде из микросфер определена экспериментально в разделе 3.1 (см. рис. 11, зона II). За исключением начального участка зоны II, величина этой скорости не меняется и составляет: $u_{sph} = u_{av} = 460$ м/с (на расстоянии $L \approx L_{II}$). Тогда, с учетом выражения (2), проинтегрируем по x уравнение Дарси (1) для среды из микросфер:

$$P = - \left(\frac{\mu}{K_{sph}} u_{sph} \varepsilon_{sph} \right) x + \text{const.}$$

Используя граничное условие $x = L \rightarrow$ давление равно атмосферному $P = P_{atm}$, получим значение константы; тогда соотношение для давления P в слое микросфер (до инициирования НТ в зоне III) будет выглядеть следующим образом:

$$P = P_{atm} + \left(\frac{\mu}{K_{sph}} u_{sph} \varepsilon_{sph} \right) (L - x). \quad (5)$$

Если не учитывать нестационарный процесс в переходном слое шириной ~ 4 мм (которая определяется по узкой зоне падения скорости до значений около 300 м/с, см. рис. 11, область II), давление в микросферах P_{sph} на границе с НТ-смесью будет таким же, как при значении $x = 0$ в формуле (5), т.е.:

$$P_{sph} = P_{atm} + \left(\frac{\mu}{K_{sph}} u_{sph} \varepsilon_{sph} \right) L. \quad (6)$$

Тогда из уравнения неразрывности и предположения, что состояние горячего газового потока при переходе границы НТ–микросферы (зоны I–II, рис. 6.) подчиняется закону Пуассона, получим соотношение между давлениями газа в НТ и микросферах:

$$P_{nt} = P_{sph} \left(\frac{u_{sph} \varepsilon_{sph}}{u_{nt} \varepsilon_{nt}} \right)^\gamma. \quad (7)$$

Давление в НТ-смеси на границе с микросферами оценим, используя следующие значения: показатель адиабаты $\gamma = 1.3$, коэффициент динамической вязкости воздуха $\mu = 1.8 \cdot 10^{-5}$ Па·с [25], $u_{nt} = 830$ м/с и $\varepsilon_{nt} = 0.85$. Тогда из выражения (7) с учетом уравнения (6) имеем: $P_{nt} \approx 0.9$ МПа.

Верификацию величины P_{nt} можно провести по экспериментальным данным раздела 3.1 (скорости РРГ в трубках с воздушной преградой). В предположении изоэнтропичности процесса,

рассчитаем скорость истечения газа в воздушный промежуток. Оценку проведем в первом приближении, рассмотрев в качестве истекающей среды идеальный газ под давлением P_{nt} , разогретый до температуры горения НТ-смеси (T_{nt}), и имеющий начальную скорость $u_D = \varepsilon_{nt} u_{nt}$.

Уравнение сохранения энергии в интегральной форме с указанными выше приближениями имеет вид (уравнение Бернулли–Сен-Венана) [26]

$$\frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} = \text{const.} \quad (8)$$

Для адиабатного процесса из уравнений состояния идеального газа и Бернулли–Сен-Венана (8) в газовом потоке определяется скорость истечения газа u_{atm} в воздушную среду с давлением P_{atm} :

$$u_{atm} = \left\{ (\varepsilon_{nt} u_{nt})^2 + \frac{T_{nt} R}{M} \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_{atm}}{P_{nt}} \right)^{(\gamma - 1)/\gamma} \right] \right\}^{1/2}, \quad (9)$$

где: R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.31$ Дж/моль·К); M – молярная масса истекающего газа (для воздуха – 0.029 кг/моль); $\gamma = C_p/C_v$ – показатель адиабаты (для воздуха $\gamma \approx 1.3$); C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; C_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме; P_{atm} – давление в воздушной среде (принимается ≈ 0.1 МПа).

Из экспериментов по измерению скорости РРГ в трубках с воздушной преградой имеем (см. табл. 1 и рис. 9): $u_{nt} \approx 830$ м/с, $u_{atm} \approx 1830$ м/с (максимальное значение). Подставляя эти данные в уравнение (9), и взяв экспериментальное значение $T_{nt} \approx 3100$ К из работы [7], получим величину давления в НТ-смеси на границе с воздухом $P_{nt} \approx 0.74$ МПа. Используя расчетное значение адиабатической температуры горения смеси Al/CuO (2840 К из работы [27]), имеем $P_{nt} \approx 0.94$ МПа.

Полученная в ходе оценки величина в (7–9) бар – это то давление, которое, собственно, и продуцирует струи, поджигающие исходную НТ-смесь. Эта величина более чем на порядок отличается от максимальных давлений, измеренных в работе [14], что подтверждает картину распределения относительных величин давления и интенсивности излучения при стационарном РРГ, как это показано на рис. 15.

Проницаемость K_{nt} для НТ-смеси Al/CuO можно определить экспериментально, одновременно измерив скорость РРГ и начальный градиент давления:

$$K_{nt} = \mu \varepsilon_{nt} u_{nt} / (dP/dx)_{nt}. \quad (10)$$

Искомый градиент можно оценить по экспериментальным данным из работы [14]. Обработав представленную авторами этой работы осциллограмму с первого по порядку датчика давления для НТ-смеси Al/CuO при скорости горения ≈ 800 м/с, получим при $P_{nt} \approx 0.9$ МПа значение градиента давления $(dP/dx)_{nt} \approx 1.3 \cdot 10^9$ Па/м. Далее, с помощью выражения (10) оценим проницаемость НТ ($\epsilon_{nt} = 0.94$, $u_{nt} = 800$ м/с [14]) как

$$K_{nt} \approx 10^{-11} \text{ м}^2.$$

В работе [8] измерялась скорость РРГ в смеси частиц алюминия микронного размера с нанодисперсным оксидом меди ($\mu\text{Al}/n\text{CuO}$) в частично заполненных (от 20 до 100 мм) трубках длиной 120 мм, внутренним диаметром 3 мм. В частности, авторы работы [8] утверждают, что при любой загрузке трубок смесью скорость разлета горячих струй в воздухе стремится к своему предельному значению ~ 1000 м/с. Например, для трубки, заполненной на 60 мм, скорости составили: в смеси — 430 м/с, в воздухе — 1050 м/с.

Нами были проведены аналогичные измерения для частично заполненной трубки (57 из 100 мм) внутренним диаметром 4.5 мм (см. табл. 1). При скорости РРГ в НТ-смеси Al/CuO, равной $(560 \pm \pm 5)$ м/с средняя скорость горячих струй в воздухе составила (1430 ± 30) м/с. Для данных условий эксперимента с помощью формулы (9) при $T_{nt} \approx \approx 3100$ К [7] можно оценить величину давления как $P_{nt} \approx 0.3$ МПа. Предполагая, что для высокопористых НТ-смесей проницаемость меняется слабо, используя уравнение (10), определим градиент давления для скорости горячих струй в 560 м/с. Величина градиента составит $dP/dx \approx \approx 8.8 \cdot 10^8$ Па/м. Тогда для полученного выше значения P_{nt} легко оценить ширину участка зоны горения в $\Delta x_p \sim 0.3$ мм, на котором формируется искомый градиент.

Таким образом, несмотря на достаточно грубые предположения, на основе предлагаемой модели фильтрации можно получать достаточно близкие к экспериментальным результатам оценки скоростей распространения реакций горения в наноразмерных термитных смесях Al/CuO, если допустить ведущую роль градиента давления в газообразных продуктах горения. Более сложные модели показывают возможность формирования в пористых средах ячеистой структуры волны горения [28, 29], однако в наших условиях по регистрации яркости свечения продуктов с боковой поверхности стеклянных трубок зарегистрировать такой режим горения не представляется возможным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы с помощью высокоскоростной видеорегистрации были измерены скорости и исследованы особенности распространения реакции горения в пористой смеси нанодисперсных порошков Al + CuO в трубках из кварцевого стекла с различными преградами. При скорости РРГ в НТ-составе более 800 м/с в воздушном промежутке зафиксирована скорость разлета светящихся продуктов более 1800 м/с. Исследована передача РРГ через воздушную преграду: показано, что внедрение в трубку с НТ воздушных промежутков (длиной до 40 мм каждый) приводит к некоторому снижению средней скорости РРГ по сравнению с полностью заполненной трубкой той же длины, однако их использование позволяет значительно уменьшить массу НТ-смеси и увеличить безопасность эксперимента. Обнаружена способность реинициирования реакции через инертные преграды с меньшей пористостью (стеклянные микросферы, вискоза) протяженностью до 30 мм.

По относительному изменению яркости свечения фронтальной области на оси трубки определен характерный размер зоны воспламенения Δx , в которую горячие продукты и полупродукты в виде струй проникают по каналам макропор, поджигая конгломераты исходной смеси микронного размера. Показано, что зона появления и нарастания свечения (граница зон А и В на рис. 13) и зона возникновения градиента давления в высокопористых НТ-составах (граница зон В и С) разнесены в пространстве на расстояние порядка Δx . Ранее это явление было обнаружено экспериментально авторами работы [14], но никак не прокомментировано.

Для объяснения высокоскоростного РРГ предложена упрощенная модель, основанная на предположении ведущего влияния создаваемого в процессе горения НТ градиента давления на скорость РРГ. В этой модели инъекция высокотемпературных струй, поджигающих исходный состав, рассматривается, как процесс неизотермической фильтрации горячей субстанции через неподвижную матрицу исходного вещества с порами микронного размера.

По модельным опытам с инертными преградами (микросферы, воздушный промежуток) выявлены характерные черты исследуемого механизма и, в рамках рассмотренных предположений, проведены оценки проницаемости НТ-смеси и давления на границе зон воспламенения и горения. Результаты расчетов согласуются с независимыми экспериментальными данными, что, в свою очередь, говорит о достоверности предложенного

механизма РРГ. В дальнейших исследованиях желательнее изучить более широкий круг НТ-составов повышенной плотности с целью верификации модели и уточнения ее области применимости.

Работа выполнена за счет субсидий Министерства науки и высшего образования, выданных ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания № FFZE-2022-007 и ОИВТ РАН № 075-01056-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Energetic nanomaterials: synthesis, characterization, and application / Eds. Zarko V.E., Gromov A.A. Amsterdam: Elsevier, 2016.
2. Nano-Energetic Materials: Energy, Environment and Sustainability / Eds. Bhattacharya S., Agarwal A.K., Rajagopalan T., Patel V.K. Singapore: Springer Nature Singapore, 2019.
3. Yetter R.A. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. № 1. P. 57; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.09.008>
4. Polis M., Stolarczyk A., Glosz K., Jarosz T. // Materials. 2022. V. 15. № 9. P. 3215; <https://doi.org/10.3390/ma15093215>
5. Pantoya M., Granier J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 85. P. 37; <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7342-z>
6. Dolgoborodov A.Yu., Kirilenko V.G., Brazhnikov M.A. et al. // Def. Technol. 2022. V. 18. № 2. P. 194; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.01.006>
7. Кириленко В.Г., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю. и др. // Горение и взрыв. 2022. Т. 15. № 1. С. 82.
8. Densmore J.M., Sullivan K.T., Gash A.E., Kuntz J.D. // Propellants Explos. Pyrotech. 2014. V. 39. № 3. P. 416; <https://doi.org/10.1002/prep.201400024>
9. Wang Y., Dai J., Xu J., Shen Y. et al. // Vacuum. 2021. V. 184. P. 109878; <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109878>
10. Weismiller M.R., Malchi J.Y., Yetter R.A., Foley T.J. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. № 2. P. 1895; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.191>
11. Baijot V., Rouhani M., Rossi C., Esteve A. // Combust. and Flame. 2017. V. 180. P. 10; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.031>
12. Egan G., Zachariah M. // Ibid. 2015. V. 162. P. 2959; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.04.013>
13. Jacob R., Kline D., Zachariah M. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 115902; <https://doi.org/10.1063/1.5021890>
14. Sanders V., Asay B., Foley T. et al. // J. Propul. Power. 2007. V. 23. № 4. P. 707; <https://doi.org/10.2514/1.26089>
15. Saceleanu F., Idir M., Chaumeix N., Wen J.Z. // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 465; <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00465>
16. Jabraoui H., Esteve A., Schoenitz M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 25. P. 29451; <https://doi.org/10.1021/acsami.2c07069>
17. Sullivan K., Zachariah M.R. // J. Propul. Power. 2010. V. 26. № 3. P. 467; <https://doi.org/10.2514/1.45834>
18. Ген М.Я., Петров Ю.И. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 12. С. 2249.
19. Kuskov M.L., Zhigach A.N., Leipunskii I.O. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 558. № 1. Article 012022; <https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012022>
20. Streletskii A.N., Kolbanov I.V., Vorobieva G.A. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13550; <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2412-3>
21. Стрелецкий А.Н., Колбанов И.В., Трошин К.Я. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 79; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16070116>
22. Кириленко В.Г., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А. // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 1. С. 145.
23. Kaviany M. Principles of Heat Transfer in Porous Media. New York: Second Edition. Springer-Verlag, 1995; <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4254-3>
24. Um K., Zhang X., Katsoulakis M., Plechas P., Tartakovsky D.M. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. № 7. Article 075103; <https://doi.org/10.1063/1.5009691>
25. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1991.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2001.
27. Fischer S.H., Grubelich M.C. // Proc. 24th Intern. Pyrotechnics Seminar: Sandia National Laboratories (SNL), Monterey, USA. 1998. V. 1176. P. 56.
28. Кришеник П.М., Костин С.В., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020092>
29. Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 73. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030086>