

УДК 546.36

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАСТЕРОВ АЛЮМИНИЯ И ИХ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ В ВОЗДУХЕ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

П. С. Кулешов^{1,2}, В. Д. Кобцев^{1,3}

¹Центральный институт авиамоторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва

²Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, kuleshovps@yandex.ru

³Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва

Проведено исследование диспергирования оксидированных наночастиц Al на кластеры путем быстрого нагрева в ударной волне. Рассчитаны характеристики распределений кластеров в зависимости от параметров исходных распределений наночастиц, а также от характера взаимодействия волн деформации с оболочкой наночастицы и ее ядром. Исследования выполнены в рамках предложенного автором резонансного механизма диспергирования жидкого ядра наночастицы ударным импульсом при разрушении твердой оксидной оболочки. Проанализировано воспламенение наночастиц Al после диспергирования в воздухе с использованием ранее описанного кинетического механизма окисления, в котором учитывалось испарение кластеров. Исходные распределения наночастиц и время их воспламенения валидированы по опубликованным экспериментальным данным.

Ключевые слова: наночастица, кластер, ударная волна, диспергирование, дисперсия, воспламенение.

DOI 10.15372/FGV20200508

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в области проектирования реактивных двигателей становится перспективной технология добавки металлических порошков к твердым, жидким и газообразным углеводородным топливам, позволяющая повысить их теплоту сгорания [1]. Поскольку при переходе от микро- к наночастицам металлических порошков, например алюминия, их физико-химические свойства сильно меняются, то исследованию воспламенения и горения таких частиц в различных окислительных средах уделяется большое внимание [2–7]. Однако даже в нормальных условиях наночастицы Al размером $\approx 1 \div 10$ нм покрываются оксидным слоем, который, благодаря большой площади поверхности наночастиц, сопоставим по массе с неокисленным веществом, что снижает энергетическую эффективность добавки. Напротив, у микрочастиц доля оксидного слоя

относительно невелика — примерно ≈ 5 %. Кроме того, производство наночастиц сложнее производства субмикронных частиц размером $0.01 \div 1$ мкм. Однако микрочастицы медленно воспламеняются, температура их воспламенения довольно высока, что отрицательно сказывается на полноте сгорания топлива. Поэтому вызывают интерес экспериментальные и теоретические исследования [2, 3, 5, 8, 9] взрывного разрушения оксидированных крупных наночастиц Al размером $10 \div 100$ нм в воздухе с образованием небольших кластеров Al_n при быстром нагреве ($\approx 10^6$ К/с), так как в этом случае достигается объединение сильных сторон обоих подходов.

В данной статье исследуются как свойства продуктов диспергирования — характеристики распределения кластеров по размерам, так и свойства объектов диспергирования — характеристики распределения исходных наночастиц, так как на характеристики ансамбля кластеров оказывает влияние не только сам процесс диспергирования, но и исходное распределение наночастиц. Диспергирование оксидированной наночастицы Al, в рам-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (§ 1–4 — проект № 20-19-00419) и Российского фонда фундаментальных исследований (§ 5 — проект № 16-29-01098-офи.м).

ках развития идей [8, 9], рассматривалось как резонансно-волновой процесс распада материи расплавленного ядра, развивающийся в ответ на ударный импульс при разрушении ее оболочки в результате быстрого нагрева в ударной волне или от излучения лампы-вспышки и т. д. [2, 3, 5]. Среди разных типов распределений как для кластеров $\left(\frac{dq}{dr}\right)$, так и для наночастиц $\left(\frac{dQ}{dR}\right)$ выделяются двухпараметрические (медианный радиус R_p и дисперсия μ) и однопараметрические (медианный радиус R_p). К двухпараметрическим относятся нормальное и логарифмически-нормальное распределения [10, 11]:

$$\left(\frac{Q_0}{\sqrt{2\pi}\mu R_p}\right) \exp\left[-\frac{(R-R_p)^2}{\mu^2 R_p^2}\right],$$

$$\left(\frac{\sqrt{2}Q_0}{\sqrt{\pi}R \ln \mu}\right) \exp\left[-\frac{\ln^2(R/R_p)}{2 \ln^2 \mu}\right].$$

Логарифмически-нормальное распределение наночастиц по размерам [10, 11] объясняется «памятью» частиц, т. е. заменой суммы воздействий от случайных процессов (как при нормальном распределении) на их произведение, когда объект i -го воздействия меняет свои свойства, влияя на результат $(i+1)$ -го воздействия. Последнее типично для коагуляции, трещинообразования. Так, рост размеров частиц при коагуляции влияет на вероятность их последующих слияний.

Однопараметрическим является распределение Максвелла [12]:

$$\frac{dQ}{dR} = \left(\frac{4Q_0}{\sqrt{\pi}R_p}\right) \left(\frac{R}{R_p}\right)^2 \exp\left(-\frac{R^2}{R_p^2}\right).$$

Этот тип распределения находит применение, когда нет информации о величине дисперсии μ , а имеется информация только о наиболее вероятном радиусе R_p . Оно подходит, если коагуляцией частиц можно пренебречь, например, в случае, когда частицы быстро покрываются оксидной пленкой, препятствующей слиянию; когда низка их концентрация; когда мал, по сравнению с длиной свободного пробега, их размер.

В данной работе распределение исходных наночастиц считается максвелловским, а распределение кластеров в акте диспергирования

отдельной наночастицы — нормальным. Оба распределения формируют итоговое распределение кластеров сразу после диспергирования ансамбля наночастиц. В рамках этих предположений исследовалось влияние распределения кластеров по размерам на время воспламенения смеси в эксперименте [5].

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ И КЛАСТЕРОВ

Построим модель распределения наночастиц по размерам по аналогии с максвелловским распределением концентрации молекул газа по скоростям [12]

$$\frac{dn}{dv} = 4\pi v^2 n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right), \quad (1)$$

где n_0 — концентрация всех частиц, m — масса, k — постоянная Больцмана. Распределение (1) можно нормировать на v_p — наиболее вероятную скорость:

$$\frac{dn}{dv} = \left(\frac{4n_0}{\sqrt{\pi}v_p}\right) \left(\frac{v}{v_p}\right)^2 \exp\left(-\frac{v^2}{v_p^2}\right). \quad (2)$$

Для такой аналогии образование наночастиц должно быть полностью случайным процессом, без резонансных явлений, например, как в методе плазменной переконденсации порошка микрочастиц [6, 7]. Действительно, кинетическая энергия молекулы газа $mv^2/2$ и поверхностная энергия жидкой частицы $4\pi\sigma_s R^2$ — квадратичные функции соответственно от модуля скорости v и от радиуса R частицы. Если аналогом скорости v является радиус R , то масса молекулы газа m аналогична комплексу $8\pi\sigma_s$, где σ_s — коэффициент поверхностного натяжения частицы. Средняя кинетическая энергия на одну молекулу газа $3kT/2$ аналогична средней энергии диспергирования на одну частицу W/N_m , где W — энергия, подводимая к исходному объему материала в акте диспергирования, N_m — количество образовавшихся частиц из исходного объема V , осредненных по массе. Кроме того, при выводе распределения Максвелла для газа предполагается, что распределения проекций скоростей по трем пространственным осям являются гауссовыми [12]. Доказывается, что они переходят в максвелловское распределение модуля скорости, поскольку выполняется соотношение $v^2 = v_x^2 +$

$v_y^2 + v_z^2$. Аналогично радиусы случайно образовавшихся частиц равны $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$, где x, y, z — координаты их поверхностей, распределенные по гауссовому закону в их собственных системах координат. Гауссово распределение x, y, z переходит в максвелловское для радиуса R . Единичный акт образования частиц из исходного объема V (диспергирование) описывается распределением скорости генерации частиц $Q = \frac{dN}{dt}$ по размерам, которая является аналогом концентрации газа n в распределении Максвелла (1). По аналогии с (2) для частиц с наиболее вероятными радиусами R_p

$$\frac{dQ}{dR} = \left(\frac{4Q_0}{\sqrt{\pi}R_p} \right) \left(\frac{R}{R_p} \right)^2 \exp \left(- \frac{R^2}{R_p^2} \right). \quad (3)$$

Известно, что наиболее вероятная скорость в максвелловском распределении (2) равна $v_p = \sqrt{2kT/m}$ [12]. По аналогии

$$R_p = \sqrt{W/6\pi\sigma_s N_m}. \quad (4)$$

По закону сохранения массы $N_m = 3V/4\pi R_m^3$, тогда $\sqrt{W/6\pi\sigma_s N_m} = \sqrt{2WK^3 R_p^3/9\sigma_s V}$, где $K = R_m/R_p$. Из (4) следует $R_p = \sqrt{2WK^3 R_p^3/9\sigma_s V}$ или $R_p = 9\sigma_s V/2WK^3$. Такие же соотношения можно применить для нерезонансного диспергирования одиночной наночастицы радиуса R на кластеры среднемасового радиуса r_m . Действительно, с ростом затраченной энергии W на диспергирование наночастицы объемом $V = 4\pi R^3/3$ повышается мелкость распыла, так как энергия диспергирования расходуется на увеличение поверхностной энергии $W = N4\pi\sigma_s r_m^2 - 4\pi\sigma_s R^2 = 4\pi\sigma_s R^2(R/r_m - 1)$, $W \rightarrow_{N \gg 1} 4\pi\sigma_s R^3/r_m$ [9]. Последнее выражение при $K = \sqrt{3/2}$ и $N_m = R^3/r_m^3$ соответствует (4) $r_p = \sqrt{W/6\pi\sigma_s N_m}$ и усиливает гипотезу (3). Из [11] известно, что критический размер r_c осколка дробления капли радиусом R , впрыскиваемой в поток газа (ρ_g, v_g) , оценивается по формуле $r_c = \sigma_s We_c/2\rho_g v_g^2$, где $We_c \approx 10$ — критическое число Вебера, ρ_g — плотность газа. Формула для r_c заменой $\rho_g v_g^2/2 = 15W/8V$ приводится к следствию из (4) — $R_p = 9\sigma_s V/2WK^3$, что также подтверждает гипотезу (3).

Заменяем распределение кластеров в единичном акте диспергирования их среднема-

вой фракцией, но будем учитывать, что распадается не одна наночастица, а целый их ансамбль. Тогда для нахождения распределения среднемасовых кластеров $\frac{dq}{dr_m}$ воспользуемся распределением исходных наночастиц $\frac{dQ}{dR}$ и формулой, связывающей размеры R и r_m из [8, 9]:

$$R \approx c\sqrt{r_m^3 \rho/\sigma_s} \sim r_m^{3/2}, \quad (5)$$

из которой следует $dR/R = 3dr_m/2r_m$. Здесь c и ρ — скорость звука и плотность в жидком ядре частицы алюминия. Учтем равенство объемов кластеров и ядер R после сброса их оболочек $d \ll R$:

$$r_m^3 dq = R^3 dQ. \quad (6)$$

Исходя из (5) и (6), свяжем распределения $\frac{dq}{dr_m}$ и $\frac{dQ}{dR}$:

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dr_m} &= \left(\frac{3R^4}{2r_m^4} \right) \left(\frac{dQ}{dR} \right) = \\ &= 1.5 \left(\frac{\rho c^2 R}{\sigma_s} \right)^{4/3} \left(\frac{dQ}{dR} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Поясним, что уравнение (5) получено в [9] из условия резонанса при диспергировании — равенства частот начальных колебаний ядра и остаточных колебаний жидкого кластера. Моделью жидкого ядра, сжатого в твердой оболочке, является изотропный упругий шар, для которого в [13, с. 720] аналитически найден период основной гармоники колебаний $T/(2R/c) = 0.816$. Для жидкого кластера, согласно условию минимума энергии W , наиболее вероятно возбуждение нижней моды колебаний $\omega_{\min}^2 = 8\sigma_s/(\rho r^3)$ [14]. Отметим, что формула (5) не зависит от того, происходит ли диспергирование с поверхности ядра или из всего его объема.

В [6, 7] оксидированные наночастицы алюминия получены методом плазменной переконденсации крупного порошка прекурсора в дуговом разряде. Метод не предполагает влияния резонансных эффектов на распределение получаемых наночастиц, поэтому будем считать распределение максвелловским (3). С учетом этого из (7) находим

$$\frac{dq}{dr_m} = \frac{6Q_0}{\sqrt{\pi}R_p} \left(\frac{R}{R_p}\right)^2 \left(\frac{\rho c^2 R}{\sigma_s}\right)^{4/3} \exp\left(-\frac{R^2}{R_p^2}\right).$$

Пусть при распаде наночастицы наиболее вероятного радиуса R_p образовался среднемассовый кластер радиуса r_* , тогда получаем: из (5) — $r_* = (R_p/c)^{2/3}(\sigma_s/\rho)^{1/3}$; из (6) и (7) — распределение кластеров с r_m после диспергирования ансамбля наночастиц (3):

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dr_m} &= \frac{6q_0}{\sqrt{\pi}r_*} \left(\frac{r_m}{r_*}\right)^5 \exp\left(-\frac{r_m^3}{r_*^3}\right) = \\ &= B \left(\frac{r_m}{r_*}\right)^5 \exp\left(-\frac{r_m^3}{r_*^3}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Из максимума (8) находим наиболее вероятный радиус среднемассового кластера: $r_{pp} = (5/3)^{1/3}r_*$. Распределение (8) принимает вид

$$dq = \frac{6q_0}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{5}{3}\right)^2 \left(\frac{r_m}{r_{pp}}\right)^5 \exp\left(-\frac{5r_m^3}{3r_{pp}^3}\right) \frac{dr_m}{r_{pp}}. \quad (9)$$

В итоговом ансамбле кластеров необходимо учитывать совместно распределение потока кластеров среднемассовых размеров (7) от максвелловского ансамбля наночастиц (3) и нормальное распределение кластеров для каждого единичного акта диспергирования $(q_0/\sqrt{2\pi}\mu r_p) \exp[-(r-r_p)^2/\mu^2 r_p^2]$. Это было выполнено численно путем суммирования нормальных распределений кластеров от отдельных актов диспергирования (с учетом различных видов дисперсии $\mu_{1,2,3}$). Нормальным распределениям для отдельных актов диспергирования были присвоены статистические веса согласно распределению среднемассовых кластеров (7), полученному из исходного максвелловского распределения наночастиц (3).

2. ПОВЕРХНОСТНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОДИНОЧНОЙ ЧАСТИЦЫ И ДИСПЕРСИЯ КЛАСТЕРОВ

В [9] предполагалось, что после отсоединения оболочки возникают капиллярные колебания свободной поверхности жидкого ядра наночастицы и диспергирование поверхности ядра на кластеры радиуса $r = 4$ нм при $R = 100$ нм. Длина капиллярной волны, согласно [9], линейно связана с радиусом кластера и равна

$$\lambda = \pi r. \quad (10)$$

«Капиллярная» дисперсия как для самих волн $\mu_1 = \Delta\lambda/\lambda$, так и для размеров кластеров $\mu_1 = \Delta r/r$ одинакова в силу соотношения (10). Она оценивается в [9] из требования когерентности волн деформации на поверхности ядра:

$$\mu_1 < (0.5\pi/c)\sqrt{\sigma_s/\rho r} \approx 0.1. \quad (11)$$

Если допустить, что треснувшая при нагреве оболочка не полностью отсоединилась от ядра, то их взаимодействие должно поменять закон дисперсии. В [9] дисперсия взаимодействия ядра с оболочкой оценивается аналогично (11):

$$\mu_2 = \frac{\Delta r}{r} = \frac{4\Delta\lambda}{3\lambda} < \frac{4\lambda}{3R} \approx \frac{2d}{\lambda} \approx \sqrt{\frac{2d}{R}}. \quad (12)$$

При толщине оболочки $d = 2$ нм, согласно данным [3], получаем $\mu_2 \approx 0.2$.

Другой способ оценки дисперсии при поверхностном диспергировании свободного ядра — использовать формулу добротности колебаний приповерхностных слоев жидкости (см. [14]) $Q = 2\pi/[1 - \exp(-8\pi\eta(2/r\rho\sigma_s)^{1/2})]$ с учетом динамической вязкости жидкого ядра алюминия $\eta = 1.5 \cdot 10^{-3}$ кг/(м·с), которая почти не меняется при температуре $1200 \div 1500$ К [9]. По определению добротности через ширину резонансной кривой имеем $Q = \omega/\Delta\omega = \lambda/\Delta\lambda$. Отсюда согласно (10) $r/\Delta r = 2\pi/[1 - \exp(-8\pi\eta(2/r\rho\sigma_s)^{1/2})]$. Если $r \gg 128\pi^2\eta^2/\rho\sigma_s$, то $r/\Delta r \approx (r\rho\sigma_s/2)^{1/2}/4\eta$ или $\mu_1^* = \Delta r/r \approx 4\eta(2/r\rho\sigma_s)^{1/2}$. Оценки μ_1 и μ_1^* из [9] одинаково зависят от радиуса r и почти совпадают в условиях [3]. Похожая оценка для добротности приведена в [15]: $Q = \sqrt{L_p/3}$, где $L_p = 2R\rho\sigma_s/\eta^2$ — число Лапласа.

3. ОБЪЕМНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОДИНОЧНОЙ ЧАСТИЦЫ И ДИСПЕРСИЯ КЛАСТЕРОВ

Из экспериментов [3] косвенно следует, что диспергирование происходит из всего объема ядра, это можно заключить из фотографий (после диспергирования наночастицы), на которых среди мелких кластеров не наблюдается более крупной центральной части ядра. Помимо этого, в [3] есть фотосвидетельства того, что в процессе диспергирования ядро проходит стадию сильного увеличения объема, что нехарактерно для поверхностного диспергирования. Оценим дисперсию размеров кластеров

при объемном диспергировании наночастицы μ_3 , не учтенную ранее в [9]. В жидком ядре за время разрушения оболочки давление резко падает — от давления разрушения оболочки $p_1 = 2\sigma_m d/R$ до лапласова давления свободной поверхности жидкого ядра $p_2 = 2\sigma_s/R \approx p_1/28.6$ (см. [9]), где $\sigma_m = 1 \div 10$ ГПа — разрушающее механическое напряжение в оболочке. Жидкость (расплавленный Al) переходит в неустойчивое перегретое состояние. В местах пучностей стоячих волн возникают разрывы сплошности, т. е. образуются зародыши пузырей. В процессе отсоединения оболочки происходят объемное вскипание перегретой жидкости в ядре и рост пузырей с утончением перемычек и последующим их разрушением на кластеры. Известна формула Миннерта [16] для собственной частоты радиальных адиабатических пульсаций уединенного пузыря радиуса R_b :

$$\nu = \frac{\sqrt{(3\gamma p_{1,2}/\rho) + (2\sigma_s(3\gamma - 1)/\rho R_b)}}{2\pi R_b}, \quad (13)$$

где γ — коэффициент Пуассона для ядра. В рамках резонансного механизма [9] приравняем частоту собственных колебаний жидкого сферического кластера к частоте пузыря (13) и при p_1 получаем

$$\frac{8\sigma_s}{r^3} = \frac{(6\gamma\sigma_m d/R) + (2\sigma_s(3\gamma - 1)/R_b)}{R_b^2}, \quad (14)$$

где $R = c\sqrt{\rho r^3/\sigma_s}$ — радиус ядра наночастицы [9]. Для оксидированных наночастиц Al в (14) преобладает первое слагаемое, тогда $r^{3/2} \ll \sigma_m d/c(\sigma_s \rho)^{1/2} R_b \approx 10^{-4}/R_b$ и

$$\frac{8\sigma_s}{r^3} = \frac{6\gamma\sigma_m d}{RR_b^2} = \frac{6\gamma\sigma_m \sigma_s^{1/2} d}{cr^{3/2} \rho^{1/2} R_b^2}. \quad (15)$$

Из формулы (15) находим, что размер зародыша пузыря связан с размером кластера:

$$R_b \approx \sqrt{3\gamma\sigma_m d/[4c(\rho\sigma_s)^{1/2}]} r^{3/4}. \quad (16)$$

Приравняв длительность ударного импульса разрушения оболочки к полупериоду колебаний пузыря, согласно резонансному механизму [9], с учетом (5) получаем

$$R_b = \sqrt{6\gamma\sigma_m d/[\pi^2 c(\rho\sigma_s)^{1/2}]} r^{3/4} \approx 9 \cdot 10^{-6} r^{3/4}. \quad (17)$$

Из (16) или (17) с учетом (5) находим $R_b \sim R^{1/2}$. Практически полное совпадение формул (16) и (17), выведенных из принципа равенства частот для разных пар объектов (зародыш пузыря и жидкий кластер, ударный импульс и зародыш пузыря), служит доказательством универсальности этого принципа.

Таким образом, для наночастиц размером $10 \text{ нм} \div 1 \text{ мкм}$ получена непротиворечивая иерархия масштабов: $R > r > R_b$ и $R \sim r^{3/2} \sim R_b^2$. Центры зародышей пузырей совпадают с пучностями волн деформации, отстоящими друг от друга на $\lambda/2$. Количество зародышей пузырей $N_b \approx 32\pi R^3/3\lambda^3$ и кластеров $N = R^3/r_m^3$ примерно равны, т. е. $\lambda/3 \approx r_m$ и $\mu_3 = \Delta\lambda/\lambda = \Delta r/r$. Учитывая ограничение на длину когерентности волн $L = \lambda^2/2\Delta\lambda > R$ в ядре и формулу (5), приходим к выражению для μ_3 , аналогичному (11), т. е. $\mu_3 \approx \mu_1$. Заметим, что рост пузырей и падение давления в ядре до p_2 приводят к уменьшению частоты в (13), что на первый взгляд противоречит теории резонансного диспергирования. Однако увеличившийся пузырь нельзя считать уединенным, т. е. формула (13) уже неприменима. Пузыри сближаются, уменьшается масса колеблющейся жидкости между ними, компенсируя снижение частоты из-за падения давления. Кроме того, из-за потери устойчивости энергия колебаний пузыря из радиальной моды переходит в тангенциальную моду капиллярных колебаний перемычки. В итоге по-прежнему можно считать, что колебания происходят на частоте резонанса, а объемное диспергирование сводится к поверхностному диспергированию свободного ядра, как по среднемассовым размерам кластеров, так и по дисперсии.

4. ВАЛИДАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЧАСТИЦ Al

На рис. 1,б показаны аппроксимации наблюдаемого в эксперименте [5] исходного распределения оксидированных наночастиц Al различными модельными кривыми. В эксперименте использовался порошок марки SkySpring 50nm. Согласно измерениям [5] средний диаметр частиц составил $D_r = 73.2 \text{ нм}$ с толщиной оксидного слоя $d = 1.5 \div 2.5 \text{ нм}$, а среднемассовый диаметр — $D_m = 80.9 \text{ нм}$. Среди четырех различных марок порошка, представленных в [5], данная марка имела наиболее гладкую, физичную функцию распределе-

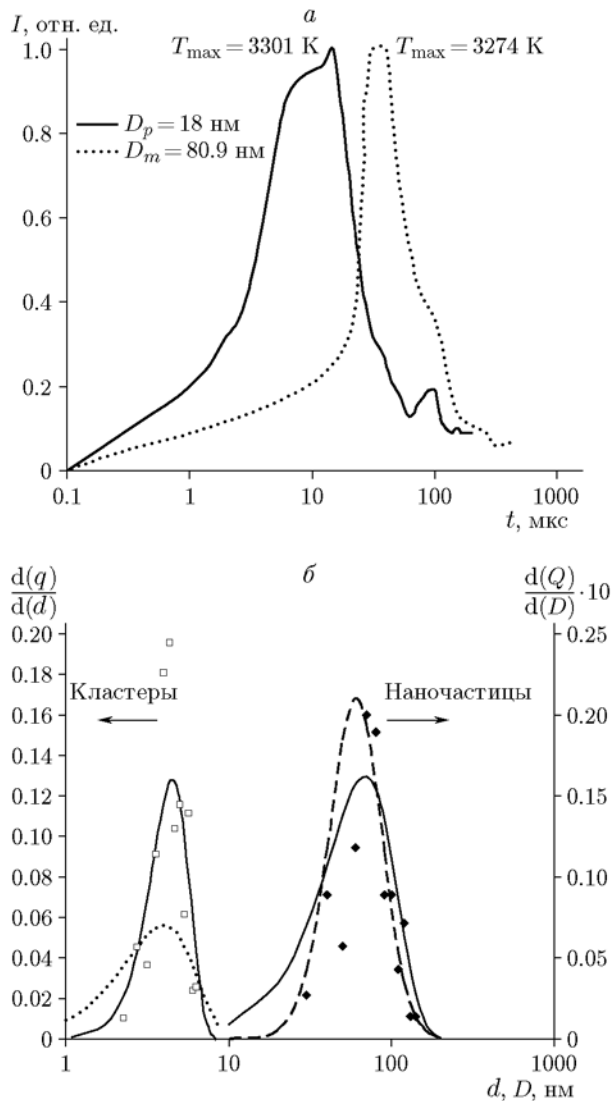


Рис. 1. Экспериментальные данные [5] по светимости (нормированы на 1) и пиковой температуре T_{max} для порошков наночастиц оксидированного алюминия SkySpring 18nm (сплошные линии) и SkySpring 50nm (пунктир) в среде $O_2/N_2 = 1/4$ за ударной волной при $T_0 = 1500$ K, $p_0 = 20$ атм (а). Распределения наночастиц Al и кластеров (нормированы на 1) (б): б: ромбы — наночастицы SkySpring 50nm с $D_m = 80.9$ нм из [5], квадраты — кластеры, расчет по формулам (5), (6); сплошные линии — максвелловское распределение наночастиц (3) и распределение кластеров на его основе по формуле (7), штриховая — логарифмически-нормальное распределение наночастиц; пунктирная — максвелловское распределение кластеров (3)

Чтобы определить диаметр жидкого ядра, из диаметра наночастицы надо вычесть удвоенную толщину оксидной оболочки. Зная из теории максвелловского распределения наиболее вероятное значение $D_p = D_r \sqrt{\pi/4} \approx 65$ нм, можно восстановить для наночастиц функцию распределения (3) (сплошная линия на рис. 1,б). Дополнительно определив дисперсию из экспериментальных данных, можно найти логарифмически-нормальное распределение наночастиц (штриховая линия). Видно, что ансамбль наночастиц из [5] гораздо ближе к максвелловскому распределению, нежели к логарифмически-нормальному. Несмотря на то, что в [5] кластеры не наблюдались, за ударной волной зафиксированы аномально быстрое воспламенение и горение алюминия (см. рис. 1,а). Будем предполагать, что в [5] при быстром нагреве оксидированных наночастиц в воздушной ударной волне происходит диспергирование по резонансному механизму [9]. Поэтому на рис. 1,б экспериментальные точки дискретного ансамбля наночастиц (ромбы) пересчитаны в точки дискретного кластерного ансамбля среднемассовых размеров (квадраты): среднемассовые размеры кластеров для каждого отдельного акта диспергирования вычислялись согласно (5), а их количество — из условия несжимаемости жидкости (6). По дискретному распределению кластерного ансамбля среднемассовых размеров находилась наиболее вероятный размер кластеров, по которому восстанавливалось распределение (3) для кластеров (пунктир), т. е. проверялась гипотеза об их максвелловском распределении. Данное распределение (пунктир) сравнивалось с другим (сплошная линия), полученным аналитически для среднемассовых кластеров в рамках резонансного механизма диспергирования [9] по формуле (7) из максвелловского распределения наночастиц (3). Последнее распределение кластеров (сплошная линия, уширение $\Delta r/r_p = 0.44$) выглядит более узким по сравнению с максвелловским (пунктир, $\Delta r/r_p = 0.80$), что согласуется с теорией резонанса. Из рис. 1,б видно, что данные о среднемассовых размерах кластеров (квадраты) лучше совпадают с последним распределением (сплошная), нежели с максвелловским распределением (пунктир).

На рис. 2 показаны экспериментальные данные [7] и разные типы модельных распределений для исходных наночастиц: нормальное (пунктир), логарифмически-нормальное

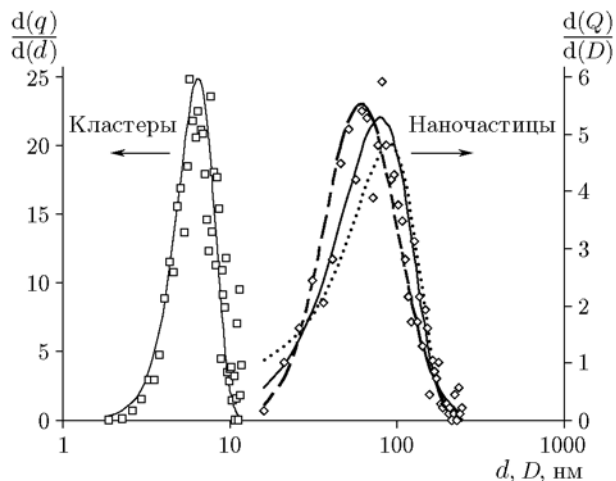


Рис. 2. Распределения наночастиц Al и кластеров (нормированы на 100):

ромбы — наночастицы с $D_r = 86$ нм из [7], квадраты — кластеры, расчет по формулам (5), (6); сплошные кривые — максвелловское распределение наночастиц (3) и распределение кластеров на его основе по формуле (7); штриховая и пунктирная — логарифмически-нормальное и нормальное распределения наночастиц

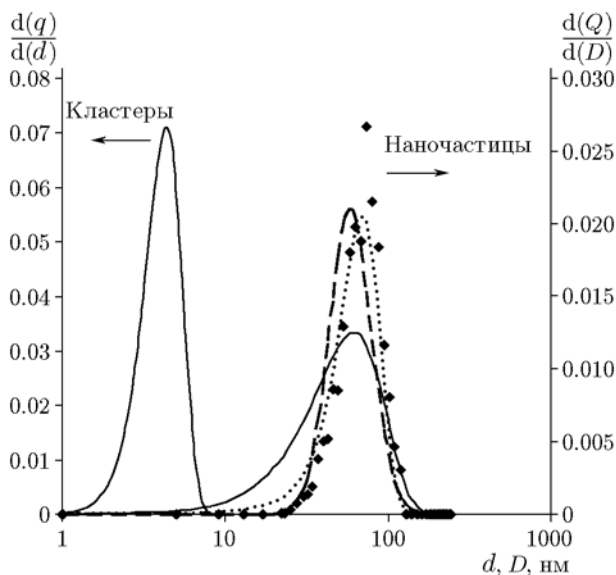


Рис. 3. Распределения наночастиц Al и кластеров (нормированы на 1):

ромбы — наночастицы с $D_p = 61.5$ нм [6]; сплошные кривые — максвелловское распределение наночастиц (3) и распределение кластеров на его основе по формуле (7); штриховая и пунктирная — логарифмически-нормальное и нормальное распределения наночастиц

(штрих) и максвелловское (сплошная). Распределения несильно отличаются друг от друга и одинаково удовлетворительно описывают эксперимент. В экспериментах [7] наночастицы оксидированного алюминия получены плазменной перекомденсацией в потоке аргона из порошка прекурсора микрочастиц Al со средним размером 10 мкм (АСД-4) в дуговом разряде. Наночастицы, чтобы исключить коагуляцию и окисление, стабилизируют добавкой 7.5 % (мас.) Ва. Их средний диаметр составляет $D_r = 86$ нм [7]. В соответствии с механизмом диспергирования [8, 9] было построено распределение кластеров при предполагаемом диспергировании наночастиц быстрым нагревом в ударной волне. Квадратами на рис. 2 представлены результаты прямого пересчета распределения наночастиц в распределение кластеров по формулам (5) и (6), сплошной кривой — распределение среднемассовых размеров кластеров по формуле (7) на основе максвелловского распределения исходных наночастиц (3). Они находятся в согласии между собой.

На рис. 3 приведен пример из [6], когда максвелловское распределение хуже, чем нормальное и логарифмически-нормальное распределения, соответствует экспериментальному распределению наночастиц Al с наиболее вероятным диаметром 61.5 нм. Этот факт требует дальнейших исследований, так как технология производства наночастиц с пиком их распределения $D = 50 \div 75$ нм в [6] заявлена такой же, как и в [7]. Возможно, причина расхождений — отсутствие стабилизации наночастиц в [6].

5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ВРЕМЕНИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ Al

Необходимо исследовать, насколько важен учет распределения кластеров по размерам при расчете времени воспламенения τ_{in} . Оно рассчитывалось в пакете программ CHEMKIN с использованием кинетического механизма [4, 9], дополненного для описания испарения крупных кластеров реакциями $Al_n \leftrightarrow Al + Al_{n-1}$, $n = 251 \div 999$, константы которых вычислялись аналогично константам реакций $Al_n \leftrightarrow Al + Al_{n-1}$, $n = 2 \div 250$. Количество мономеров в кластерах $n < 1000$ ограничено из-за особенностей интерфейса пакета программ CHEMKIN.

В рамках настоящей работы невозможно рассчитать воспламенение частиц SkySpring 50nm (см. рис. 1), поскольку при их гипотетическом диспергировании оказывается, что в большой доле Al_n содержание мономеров $n > 1000$. Даже при замене распределения кластеров монодисперсной фракцией с наиболее вероятным размером его величина $d_p \approx 4.3$ нм превышает возможности кинетического механизма — 3.3 нм.

На рис. 1,а также показана экспериментальная зависимость от времени интегральной светимости при горении за ударной волной более мелкого порошка наночастиц оксидированного алюминия SkySpring 18nm ($D_p = 18$ нм, $T_0 = 1500$ К, $p_0 = 20$ атм, $O_2/N_2 = 1/4$) [5]. Распределение исходных наночастиц будем считать однопараметрическим, максвелловским, так как, с одной стороны, для порошка SkySpring 18nm в [5] нет информации о распределении наночастиц по размерам, а с другой стороны, для порошка SkySpring 50nm, полученного по той же технологии, максвелловское распределение согласуется с экспериментальным (см. рис. 1,б). Оценки показали, что в ударной волне происходит быстрый нагрев таких наночастиц (10^9 К/с) и возможно их диспергирование на кластеры с последующей атомизацией и самовоспламенением, согласно механизму [8, 9]. По результатам моделирования жидкое ядро отдельной частицы за вычетом толщины оксидного слоя равно $12 \div 13$ нм. Ядро диспергирует на кластеры среднемассового диаметра 1.5 нм. Распределение таких кластеров в диапазоне диаметров $0.3 \div 3.3$ нм учитывает 99 % всего количества алюминия ядра (рис. 4). Максимальный диаметр 3.3 нм ($n \approx 1000$ мономеров) выбран из условия, чтобы удовлетворялись возможности нашего модифицированного кинетического механизма.

На рис. 4 показаны варианты распределения кластеров по размерам после диспергирования с учетом различных видов дисперсии $\mu_{1,2,3}$, согласно формулам (11), (12). Для распределения среднемассовых кластеров, полученного на основе (7) из максвелловского распределения наночастиц (3), относительное уширение на высоте $1/\sqrt{2}$ от максимума оказалось равным 0.43 (кривая 1). Для итогового распределения кластеров (кривая 2), полученного численно на основе предыдущего распределения (7) и с учетом дисперсий $\mu_{1,3}$ в актах диспергирования отдельных наночастиц, отно-

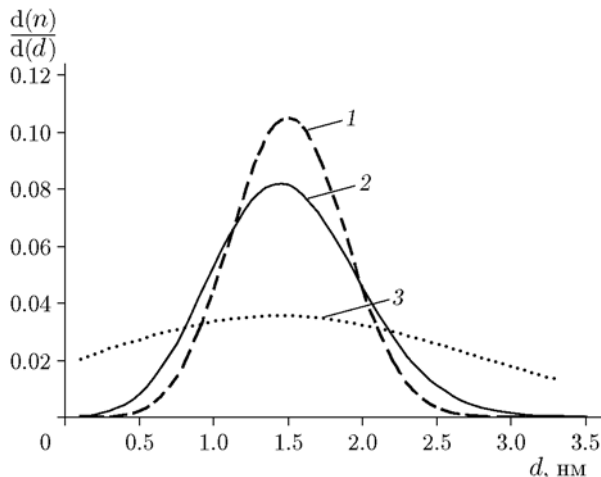


Рис. 4. Итоговые распределения (нормированы на 1) кластеров по формуле (7) на основе максвелловского распределения наночастиц (3) с учетом (и без) дисперсий $\mu_{1,2,3}$ после диспергирования наночастиц Al марки SkySpring 18nm ($D_p = 18$ нм) [5] в ударной волне:

1 — без дисперсии, 2 — с дисперсиями $\mu_{1,3}$, 3 — с дисперсией μ_2

сительное уширение оказалось несколько больше — 0.53. Для кривой 3 с учетом μ_2 уширение составило 1.33.

Сразу после диспергирования мономеры начинают излучать тепло, достаточное для регистрации, поскольку в процессе испарения кластеров число мономеров и их суммарная интенсивность излучения резко возрастают даже без изменения температуры. Тогда, согласно рис. 1,а, для эксперимента с наночастицами диаметром $D_p = 18$ нм [5] время воспламенения ($8 \div 13$ мкс) можно оценивать как период от момента начала излучения до достижения пика его интенсивности, что примерно на порядок меньше времени горения (74 ± 20 мкс), указанного в статье [5]. Действительно, после воспламенения в процессе горения число излучающих частиц алюминия непрерывно падает, а их размеры растут, поэтому суммарная поверхность и интенсивность излучения (при постоянной температуре горения) также уменьшаются. К сожалению, в статье [5] не указано, какое стехиометрическое соотношение было в смеси. Однако для кривой светимости (см. рис. 1,а) была указана температура 3301 ± 250 К, соответствующая максимуму свечения, которую при моделировании логично принять за максимальную температуру го-

Распределения кластеров Al и время их воспламенения в воздухе

Параметр	Максвелловское распределение ансамбля оксидированных наночастиц Al с $D_p = 18$ нм (информация об исходных объектах диспергирования быстрым нагревом в ударной волне)					
	Поверхностное/объемное диспергирование, «капиллярная» дисперсия кластеров $\mu_{1,3}$			Поверхностное диспергирование, дисперсия кластеров «оболочка/ядро» μ_2		
Модель кластерного ансамбля	Распределение	Монодисперсная фракция кластеров радиусом		Распределение	Монодисперсная фракция кластеров радиусом	
		r_p	r_m		r_p	r_m
Количество мономеров в Al_n	$Al_1 \div Al_{1000}$	Al_{94}	Al_{126}	$Al_1 \div Al_{1000}$	Al_{77}	Al_{368}
Кластеры с d , нм	$0.3 \div 3.3$	1.5	1.55	$0.3 \div 3.3$	1.4	2.37
τ_{in} , мкс $\phi = 1$ $T_0 = 1176$ К $p_0 = 5.38$ атм	460	470	630	1260	380	1580
τ_{in} , мкс условия [5] $\phi = 0.28$ $T_0 = 1500$ К $p_0 = 20$ атм	8.0	6.5	8.3	18.6	5.6	17.8

рения. По пиковой температуре эксперимента был подобран необходимый коэффициент стехиометрии $\phi = 0.28$ (если пересчитывать содержание алюминия в наночастицах на количество их атомов в газе после полного испарения кластеров). Предполагалось, что перед воспламенением кластеры успевают испариться вплоть до мономеров, а последние успевают равномерно заполнить весь объем. Действительно, зная ϕ и начальные условия [5], можно найти концентрацию исходных наночастиц $N \approx 8.5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ или $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ (в молярных долях $7 \cdot 10^{-7}$). Среднее расстояние между наночастицами оценим как $l \sim N^{-1/3} \approx 200$ нм. Даже не учитывая разлета кластеров при диспергировании, оценим снизу радиус распространения мономеров вокруг наночастицы как радиус их диффузии за время, прошедшее от диспергирования до воспламенения: $R_D = \sqrt[4]{3R_g T_0 / M_{Al}} \sqrt{\tau_{in} / (n_{Al} \sigma_{Al})} \sim l$, где M_{Al} , n_{Al} , σ_{Al} — молярная масса, концентрация и газокинетическое сечение атомов алюминия, R_g — газовая постоянная. Эта оценка подтверждает предположение о гомогенности смеси к моменту воспламенения. Расчетное время воспламенения τ_{in} смеси с таким ϕ составило $\approx 8 \div 18$ мкс (в зависимости от типа распределения, см. таблицу). Меньшее значение получено при $\mu_{1,3}$ и хорошо согласуется с пиком интен-

сивности излучения [5] (см. рис. 1, а). Для наночастиц Al наиболее вероятный диаметр кластера составляет 1.5 нм (при $\mu_{1,3}$), что соответствует кластеру Al_{94} . На рис. 5 в условиях [5] показана эволюция распределения кластеров Al перед воспламенением в этом режиме для дисперсий $\mu_{1,3}$. Видно, что с течением времени распределение деформируется: увеличивается мелкая фракция и уменьшается крупная фракция кластеров. После воспламенения фактически остаются только мономеры Al. Распределение кластеров часто заменяют монодисперсными фракциями с наиболее вероятным или среднемассовым размером. Замена начального ансамбля кластеров с $\mu_{1,3}$ монодисперсной фракцией Al_{94} ($d_p = 1.5$ нм) приводит к уменьшению τ_{in} на 20 %, а замена фракцией Al_{126} ($d_m = 1.55$ нм) — к увеличению τ_{in} на 4 %. Для кластеров с дисперсией μ_2 отличия более существенны. Оказалось, в случае дисперсий $\mu_{1,3}$ истинное распределение кластеров лучше заменять кластерами среднемассовых размеров, нежели кластерами наиболее вероятных размеров.

Таблица позволяет сравнить итоговые распределения кластеров с учетом различных дисперсий в единичном акте диспергирования в стехиометрической ($\phi = 1$) смеси $Al_n + \text{воздух}$. Данные о смеси взяты для условий полета

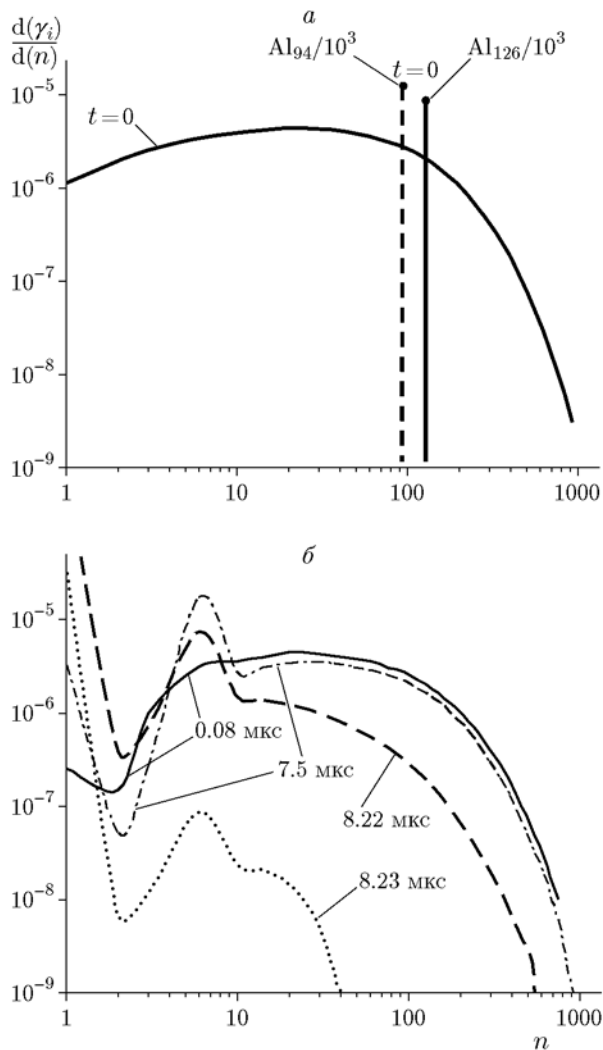


Рис. 5. Молярные доли γ_i кластеров Al в смеси $Al_n + 20\% O_2 + 80\% N_2$ за ударной волной при $T_0 = 1500$ К, $p_0 = 20$ атм, $\phi = 0.28$:

a — распределение молярной доли Al_n сразу после диспергирования, согласно распределению Al_n по размерам с дисперсиями $\mu_{1,3}$ (см. рис. 4), и соответствующие монодисперсные фракции — медианная (Al_{94}) и среднемассовая (Al_{126}); *б* — эволюция распределения молярной доли $Al_n(t)$

с числом Маха $M = 5$ на высоте 26 км (температура и давление воздуха 218 К и 4200 Па), что соответствует условиям работы типичного воздушно-реактивного двигателя. На входе в камеру сгорания (за двухскачковым воздухозаборником внешнего сжатия) параметры газового потока $T = 726$ К, $p = 117933$ Па, $M = 2$. После организации прямого скачка, необходимого для диспергирования порошка алюминия с $D_p = 18$ нм, его температура повышалась до $T_0 = 1175$ К, а давление — до $p_0 = 5.4$ атм.

Видно, что для $\mu_{1,3}$ время воспламенения дисперсного ансамбля кластеров $\tau_{in} = 0.46$ мс слабо отличается от варианта с монодисперсными фракциями ($\tau_{in}^0 = 0.47 \div 0.63$ мс), но существенно (примерно в $2 \div 3$ раза) отличается от вариантов с μ_2 .

Сравнение данных таблицы для разных условий показало, что с ростом температуры и давления время воспламенения для одних и тех же распределений кластеров в воздухе сильно уменьшается, что типично и соответствует ожиданиям.

ВЫВОДЫ

Моделирование показало, что максвелловское распределение по размерам удовлетворительно описывает экспериментальные распределения оксидированных наночастиц Al, по крайней мере полученных плазменной переконденсацией из микрочастиц Al. Однако оно непригодно для кластеров, полученных при резонансном диспергировании оксидированных наночастиц Al в ударной волне.

Показано, что среднемассовый радиус кластеров и их дисперсия μ_3 при объемном диспергировании сводятся к случаю поверхностного диспергирования со свободного ядра наночастицы с дисперсией μ_1 (или μ_1^*).

Результаты расчета времени воспламенения τ_{in} , выполненного с учетом максвелловского распределения наночастиц Al в рамках предложенного автором механизма диспергирования [8, 9] с дисперсиями $\mu_{1,3}$ и при использовании модифицированного кинетического механизма [4, 9], согласуются с экспериментальными данными по окислению наночастиц Al в воздухе. Для дисперсии μ_2 расчетные значения оказались выше экспериментальных.

Вариант с дисперсией μ_2 , отвечающей за поверхностное диспергирование при упругом взаимодействии оксидной оболочки и жидкого ядра в случае их неполного отсоединения, согласно расчетам нужно исключить из рассмотрения.

Вычисления τ_{in} показали, что распределение кластеров по размерам с небольшой ошибкой можно заменить монодисперсными фракциями наиболее вероятных или среднемассовых кластеров. Это упрощает расчет воспламенения наночастиц Al при их диспергировании и расширяет применение модифицированного кинетического механизма для средних диаметров наночастиц вплоть до 50 нм.

Автор выражает благодарность А. М. Савельеву за помощь в модификации кинетического механизма воспламенения кластеров Al.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакулин В. Н., Дубовкин Н. Ф., Котов В. Н. и др. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / под ред. Л. С. Яновского. — М.: Физматлит, 2009.
2. Сандарам Д., Янг В., Зарко В. Е. Горение наночастиц алюминия (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 37–63.
3. Ohkura Y., Rao P. M., Zheng X. Flash ignition of Al nanoparticles: mechanism and applications // Combust. Flame. — 2011. — V. 158, N 12. — P. 2544–2548.
4. Kuleshov P. S., Saveliev A. M., Titova N. S., Starik A. M. Modeling study of Al nanoparticle oxidation in CO₂/H₂O environment // 9th Int. Seminar on Flame Structure (9 ISFS). — 2017. — P. 63.
5. Allen D., Krier H., Glumak N. Heat transfer effects in nano-aluminum combustion at high temperature // Combust. Flame. — 2014. — V. 161, N 1. — P. 295–302.
6. Mukherjee D., Rai A., Zachariah M. R. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration: Application to the oxidative coating of aluminum nanoparticles // J. Aerosol Sci. — 2006. — V. 37, N 6. — P. 677–695.
7. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Иванов Д. А., Мудрецова С. Н., Мееров Д. Б., Моногаров К. А. Структура частиц и параметры горения составов с наноалюминием // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 6. — С. 54–61.
8. Кулешов П. С. Резонансный механизм диспергирования наночастиц // Тр. 61-й Всерос. науч. конф. МФТИ, 19–25 ноября 2018, Москва — Долгопрудный — Жуковский. — МФТИ, 2018. — С. 328.
9. Кулешов П. С. О диспергировании наночастиц алюминия // Горение и взрыв. — 2019. — Т. 12, № 3. — С. 118–127.
10. Колмогоров А. Н. О логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении // Докл. АН СССР. — 1941. — Т. 31, № 2. — С. 99–101.
11. Пискунов В. Н. Динамика аэрозолей. — М.: Физматлит, 2010.
12. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. — 2-е изд., испр. — М.: Физматлит, 1979.
13. Новацкий В. Теория упругости. — М.: Мир, 1975.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: учеб. пособие. Т. 6: Гидродинамика. — 3-е изд., перераб. — М.: Наука, 1986.
15. Стасенко А. Л. Физическая механика многофазных потоков: учеб. пособие. — М.: МФТИ, 2004.
16. Красильников В. А., Крылов В. В. Введение в физическую акустику: учеб. пособие / под ред. В. А. Красильникова. — М.: Наука, 1984.

Поступила в редакцию 06.09.2019.

После доработки 18.02.2020.

Принята к публикации 15.05.2020.