
ДИСКУССИОННЫЙ РАЗДЕЛ

В данном разделе публикуются некоторые материалы пленарной дискуссии на тему **«Распространение горения в узких каналах и пористых средах»**, которая прошла в рамках ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва ИХФ РАН (г. Москва, 10–12 февраля 2016 г.). В конференции приняли участие сотрудники ИХФ РАН и специалисты из других российских научных центров (ИАП РАН, ИНХС РАН, ИНЭПХФ РАН, ИСМАН, ИТ СО РАН, ОИВТ РАН и др.), научно-производственных организаций (НПО «Энергомаш» им. академика В. П. Глушко, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», ЗАО «Компомаш-ТЭК», НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ОКБ им. А. Люльки, ООО «АВЛ», ООО «ПироВзрыв», ФЦДТ «Союз», ФГУП ЦИАМ, 25 ГосНИИ МО РФ и др.) и высших учебных заведений (МГТУ им. Н. Э. Баумана, МГУ им. М. В. Ломоносова, МФТИ, НИЯУ МИФИ, РГУ нефти и газа и др.), а также из Национальной академии наук Беларуси (ИТМО НАН Беларуси), всего около 150 человек.

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ. ДВЕ СТОРОНЫ МЕДАЛИ

Б. С. Ермолаев¹

Образование дефектов (отслоений, каверн, микротрещин и т.д.) при механических деформациях твердых ракетных топлив, в которые при горении может проникать пламя, резко увеличивая поверхность горения, создает предпосылки для нештатной ситуации и аварийного взрыва. Естественно, с точки зрения взрывобезопасности этот процесс является негативным, и его подавляют, стараясь повысить адгезию компонентов и прочность топлива на растяжение или сдвиг.

Существует, однако, другая сторона вопроса, связанная с быстрогорящими топливами, горение которых протекает в режиме конвективного горения, хотя в нормальных условиях их газопроницаемость равна нулю. В качестве известных примеров таких топлив можно назвать смесевое топливо НТБС [1], изготавливаемое методом свободного литья, и быстрогорящие смесевые композиции (VHBR) на основе гидрида бора, разработанные в США [2]. Топливо НТБС, содержащее 50% быстрогорящего энергетического материала БТФ, размер частиц 0,2 мм, матрицу из пластифицированной сферической нитроцеллюлозы и ряд добавок, имеет газонепроницаемую пористость 2%–3%. Порог конвективного горения 27 МПа, скорость конвективного горения 40–60 м/с при давлении 100 МПа, показатель степени по давлению 0,2. Газопроницаемость на уровне 10^{-2} – 10^{-3} Дарси появляется при нагружении образца давлением выше 1 МПа. Пример возбуждения конвективного горения в бомбе с дожигательной секцией в заряде топлива НТБС дан на рисунке.

Смесевые композиции на основе гидрида бора также горят в режиме конвективного горения, скорость горения в зависимости от состава изменяется от 1 до 500 м/с при давлении 100 МПа. Газопроницаемость появляется под действием сдвиговых напряжений, генерируемых при горении заряда, которые вызывают появление пористости (процесс, названный *deconsolidation*). Конвективное горение протекает с образованием облака мелкодисперсных горящих частиц топлива.

В целом, управление характеристиками горения этих топлив, необходимое для их применения, представляет определенные трудности. Согласно нашему опыту, капсулирование частиц топлива тонкими полимерными пленками дает возможность решить проблему, предотвращая опасность взрывного развития горения и придавая горению регулярные свойства.

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, boris.ermolaev@yahoo.com



Пример возбуждения конвективного горения (пороговое давление 27 МПа, средняя скорость около 30 м/с) в бомбе с дожигательной секцией в заряде топлива НТБС (диаметр заряда 10 мм, длина 120 мм). Время слева направо, расстояние сверху вниз

Литература

1. Сулимов А. А., Ермолаев Б. С., Храповский В. Е., Сукоян М. К. Конвективное горение литевых смесевых композиций // 5-я Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы» — Черногловка, 2010. С. 62–63.
2. Baer P. G., May I. W. Traveling-charge effect // *Gun propulsion technology* / Ed. L. Stiefel. — Progress in astronautics and aeronautics ser. — Washington, DC, USA: AIAA Inc., 1988. Vol. 109. P. 499–536.

КОНВЕКТИВНОЕ ГОРЕНИЕ В ТРЕЩИНАХ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

А. А. Сулимов¹

В 1960-х гг. в ИХФ РАН были проведены обстоятельные исследования конвективного горения в трещинах смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). Полученные результаты представлены в [1–3]. Актуальность этих работ была обусловлена необходимостью разобраться в причинах аварийных взрывов ракетных двигателей с зарядами из СТРТ, имевших место на ранней стендовой стадии их отработки.

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, aasul@chph.ras.ru

В то время СТРТ состояло из полимерного инертного связующего, перхлората аммония, алюминия и каталитических добавок. Исследовались искусственные недеформируемые трещины, образованные двумя плоскопараллельными пластинами толщиной 3–5 мм из реальных СТРТ, которые заключались в прочные оболочки. В опытах изменялись глубина трещины (в диапазоне 50–100 мм), ее раскрытие (расстояние между пластинами пороха) и начальное давление. Была разработана установка, позволяющая проводить одновременно скоростную киносъемку процесса распространения пламени вдоль трещины, регистрацию давления в зависимости от времени непосредственно в горящей трещине и ее гашение резким сбросом давления. Определены критические условия, механизм и последствия проникания горения в трещину.

Были получены неожиданные результаты: (1) горение способно проникать в тончайшие трещины СТРТ с раскрытием порядка 0,01 мм с высокими скоростями (порядка десятка и сотен метров в секунду), при этом в трещине реализуется высокое избыточное давление, достигающее сотен атмосфер; (2) избыточное давление вызывает разрушение стенок трещины, создает высокоскоростной поток истекающих продуктов, приводящий к интенсивному эрозионному разгоранию стенок трещины. Все эти факторы вызывают резкое увеличение газоприхода из области трещины и, следовательно, давления в двигателе.

Были получены количественные зависимости, связывающие скорость конвективного воспламенения и избыточное давление с начальным раскрытием и глубиной трещины. В специальной серии опытов изучался рост трещины, находящейся в массиве топлива. Учитывалось расширение трещины вследствие деформации окружающего ее топлива. Выявлена важная роль физико-механических свойств и коэффициента сцепления топлива. Определены условия, при которых начинается рост трещины. В зависимости от начальных геометрических размеров были выделены четыре характерные области: механической и практической устойчивости, область ограниченного роста, где увеличение глубины конечно, и область безграничного самоподдерживающегося роста. Выявлен эффект ветвления растущей трещины.

Таким образом, наличие трещин (даже единичной) приводит к увеличению поверхности горения, дополнительному газоприходу из области горящей трещины, к росту давления в двигателе, что может вызывать наблюдаемое на практике разрушение двигателя. Подчеркнем, что эти выполненные своевременно исследования способствовали целенаправленному поиску путей подавления образования, развития трещин и обеспечению нормальной безаварийной работы ракетного двигателя на твердом топливе (РДТТ). Это было достигнуто за счет существенного улучшения технологии изготовления и физико-механических свойств топлив. Отметим, что полученные результаты соответствуют СТРТ на инертном связующем, когда стадия конвективного горения являлась конечной стадией развития взрывного процесса.

Иная картина наблюдается, если в составе смесевое топлива используются мощные взрывчатые вещества (ВВ) (октоген, гексоген). Американские исследова-

дователи столкнулись с проблемой трещин позднее, в 1970-х гг. при отработке октогенсодержащих топлив к РДТТ типа Трайдент. При этом наблюдались взрывы детонационного характера. Для решения этой проблемы были привлечены видные американские исследователи. О размахе проведенных в то время работ свидетельствуют многочисленные публикации, посвященные горению в трещинах, подтвердившие в основном наши результаты, а также работы по переходу горения в детонацию пористых октогенсодержащих композиций. В большинстве этих работ содержатся ссылки на монографию [2], переведенную к тому времени на английский язык. Таким образом, можно констатировать, что развитие горения в трещинах ВВ-содержащих топлив не ограничивается стадией конвективного горения. Однако, несмотря на обширные исследования, механизм возникновения детонационноподобных процессов в ВВ-содержащих топливах в условиях РДТТ остается неясным. Установленный факт существования в таких топливах низкоскоростной детонации [3, 4], представляется полезным при прояснении данного механизма.

Литература

1. Сулимов А. А. Изучение нарушения устойчивого послойного горения газопроницаемых и трещиноватых систем. Дисс. . . . канд. физ.-мат. наук, 1965. 151 с.
2. Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. И., Сулимов А. А., Чуйко С. В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. — М.: Наука, 1973. 293 с.
3. Сулимов А. А., Сукоян М. К. Исследования взрывных процессов в твердых ракетных топливах. — Черногловка, 1978. Препринт. 31 с.
4. Сулимов А. А., Ермолаев Б. С. Низкоскоростная детонация в литых смесевых топливах // Горение и взрыв, 2016. Т. 9. № 1. С. 125–130.

О ТЕПЛОМАССОБМЕНЕ И ПРЕДЕЛАХ ГОРЕНИЯ В МИКРО- И НАНОПОТОКАХ

И. Г. Ассовский¹

Аннотация: Обсуждаются парадоксальные особенности теплообмена в потоках газа в микро- и наноканалах, характеризующихся большими значениями критерия Кнудсена и малыми значениями критерия Рейнольдса. Определенное внимание уделяется влиянию транспортных процессов на распространение горения в узких каналах в предельном случае свободно-молекулярного течения.

Ключевые слова: микро- и нанотечения; теплообмен; распространение химической реакции; горение; гетерогенный катализ

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, assov@chph.ras.ru

1 Введение

Газодинамические потоки в каналах с малыми геометрическими размерами проявляют особые свойства, отличные от свойств течений в каналах большого размера. Главным критерием «малости» размера канала является величина критерия Кнудсена [1], который равен отношению средней длины свободного пробега молекул газа между столкновениями λ к диаметру канала или какому-либо другому характерному пространственному масштабу потока L . Соизмеримость этих величин или существенное превышение λ над L означает малость диаметра канала или разреженность газа. В качестве примеров особых свойств течений, связанных с эффектами малости диаметра канала или достаточно большой разреженности газа, можно указать на возникновение «слоя Кнудсена» вблизи стенок канала, «парадокс Кнудсена» (существование минимума в зависимости массового расхода газа от числа Кнудсена), несовпадение направления вектора теплового потока с направлением, противоположным градиенту распределения температуры, «тепловое скольжение» вблизи поверхности канала [1–3]. Столь необычное поведение течений в узких каналах может быть использовано и используется при создании устройств с уникальными возможностями (например, насос Кнудсена — компрессор, не имеющий движущихся частей [2, 3]). Толчком к бурному росту исследований таких течений и образованию самостоятельной дисциплины «молекулярной газодинамики» [4] послужило развитие вакуумной и космической техники в середине прошлого века. В последние годы наблюдается новый рост интереса к течениям газа и жидкостей в микро- и наноканалах в связи с появлением и развитием нанотехнологий в химии, медицине и многих других областях (см., например, обзор [3]).

2 Основные закономерности течений газа в малых каналах

Как было указано выше, фундаментальную роль в молекулярной газодинамике играет критерий Кнудсена (Kn). Представления классической (континуальной) газовой динамики справедливы лишь при $Kn \ll 1$, так как в этом случае, благодаря столкновениям молекул, в окрестности каждой точки течения устанавливается локальное состояние, близкое к термодинамически равновесному, которое можно характеризовать несколькими макроскопическими параметрами (плотностью, скоростью, температурой) и производными от них. В таком случае газ можно рассматривать как сплошную среду (континуум), наделенную определенными транспортными свойствами (вязкостью, теплопроводностью, диффузией). Число Kn можно выразить через параметры континуальной газодинамики — число Маха $M = v/a$ (v — скорость течения; a — локальная скорость звука) и число Рейнольдса $Re = vL/\nu$ (ν — кинематическая вязкость газа): $Kn = M/Re$. По мере возрастания числа Kn состояние газа все больше отличается от локально равновесного, его нельзя охарактеризовать конечным числом макропараметров и необхо-

димо перейти к кинетическому его описанию с помощью функции распределения молекул $f(t, x_i, v_i)$, где t — время; x_i — пространственные координаты; v_i — компоненты вектора скорости молекул ($i = 1, 2, 3$). Величина $f dx dv$ определяет число молекул в момент времени t , имеющих скорости в интервале $dv = dv_1 dv_2 dv_3$ около скорости v в элементе пространства $dx = dx_1 dx_2 dx_3$ около точки x . Изменение функции f во времени и пространстве описывается кинетическим уравнением Больцмана:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + v_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial v_i} = J(t, x, \xi),$$

где $F(x, t)$ — поле сил, действующих на молекулы газа; J — интеграл столкновений, характеризующий изменение функции распределения f , обусловленное столкновениями молекул [5].

3 Свободно-молекулярное течение

В предельном случае, когда $\text{Kn} \gg 1$, влиянием столкновений молекул газа на динамику течения можно пренебречь. В этом случае функция распределения не изменяется вдоль траекторий молекул. Такие течения называются свободно-молекулярными. Характер транспортных процессов (тепло- и массообмена и др.) в этом случае определяется только столкновением молекул с ограничивающими течение поверхностями и, следовательно, законами взаимодействия газовых молекул с жидкими или твердыми телами. По этой причине течения в свободно-молекулярной области имеют характер, значительно отличающийся от течений в континуальной области.

Пусть, например, с двух сторон от некоторой плоскости газ находится в равновесии (в покое) при температурах T_1 и T_2 и давлениях p_1 и p_2 . Если в плоскости имеется отверстие, диаметр которого $L \gg \lambda$, т.е. $\text{Kn} \ll 1$, то, согласно законам континуальной газодинамики, газ не будет перетекать через отверстие, если $p_1 = p_2$, независимо от температур T_1 и T_2 . Если же $L \ll \lambda$, то перетекание отсутствует при условии $p_1/\sqrt{T_1} = p_2/\sqrt{T_2}$, так как малое отверстие не нарушает равновесия в каждом из сосудов, а при равновесии число молекул, проходящих из каждого из сосудов через единицу площади отверстия, пропорционально произведению плотности $\rho \sim p/T$ на среднюю скорость теплового движения молекул, пропорциональную \sqrt{T} .

Характерные особенности обтекания тел в свободно-молекулярном режиме особенно наглядны при гипертермических скоростях набегающего потока, т.е. когда скорость потока v много больше средних скоростей теплового движения молекул, так что, пренебрегая последними, можно считать, что все молекулы набегающего потока движутся с одной скоростью v . Если n — число молекул в единице объема набегающего потока, а S — площадь миделева сечения обтекаемого тела, то число молекул, падающих на тело, равно nvS , а приносимый ими импульс $X_i = \rho v^2 S$, где ρ — плотность газа, $\rho = mn$; m — масса молекулы.

В условиях континуума максимальная температура в потоке, а следовательно, и тел, помещенных в поток, равна температуре торможения, тогда как в гипертермическом свободно-молекулярном потоке температура теплоизолированного тела (термометра) больше температуры торможения.

4 Кнудсеновский пограничный слой

Наряду с основным, «внешним», характерным размером течения L (например, размером обтекаемого тела) в течении могут иметь место «внутренние», или «собственные», характерные размеры L_i , например толщина пограничного слоя Прандтля $\delta \sim \sqrt{\lambda L}$, толщина зоны пламени или толщина ударной волны $h \sim \lambda$. Если характерный размер области больше длины свободного пробега молекул, то течение в ней может быть описано в рамках классической газодинамики (например, пограничный слой Прандтля). Однако чем ближе L_i к λ , тем менее точным становится такое описание.

Если стенка не находится в равновесии с газом, то в общем случае функция распределения континуального приближения не удовлетворяет микроскопическому граничному условию на стенке. Поэтому между стенкой и континуальной областью должна существовать переходная область толщиной порядка длины пробега — слой Кнудсена, в которой континуальное описание неправомерно. Слой Кнудсена, как и ударная волна, должен рассматриваться в рамках кинетической теории с помощью уравнения Больцмана (см., например, [6, 7]). Решение уравнения Больцмана в слое Кнудсена связывает справедливое вне слоя Кнудсена континуальное решение с физическими и химическими условиями взаимодействия газовых молекул с поверхностью конденсированного тела, ограничивающего поток.

Особое значение имеет исследование слоя Кнудсена при установлении граничных условий на поверхности, на которой происходит испарение или гетерогенная химическая реакция. В этом случае слой Кнудсена связывает континуальные процессы диффузии или течения компонент, справедливые вне кнудсеновского слоя, с физико-химическими неизотермическими процессами конденсации, испарения и превращения молекул на поверхности.

Из кинетической теории газов следует, что в медленных течениях, когда $Re \leq 1$, $M \ll 1$, $Kn = M/Re \ll 1$, при наличии относительно большого перепада температур ($\Delta T/T$) имеют место напряжения в газе, обусловленные градиентами температуры, соизмеримые с классическими напряжениями, обусловленными градиентами скоростей. Вследствие этих напряжений даже около равномерно нагретых тел возникает движение газа (термострессовая конвекция). Это движение газа отличается от гравитационной естественной конвекции тем, что оно имеет место в отсутствие массовых сил, и от термофореза, который возникает около тел с неравномерно нагретой поверхностью, а также в объеме неоднородно нагретого газа [8, 9]. Аналогичные явления обусловлены градиентами концентраций в смесях газов.

Из-за высокого вязкостного демпфирования почти исключается возможность для гидродинамической неустойчивости течения, которая в ряде случаев необходима для эффективного смешения реагирующей композиции. Перемешивание в микроустройствах часто имеет решающее значение для общих систем жизнеобеспечения (см., например, [3, гл. 9]). Применение электрокинетической силы с целью хаотичного смешивания компонент является интересной темой для научного исследования. В этом случае электрические свойства, например, диэлектрическая проницаемость среды, а не ее вязкость, определяют эффективность транспорта.

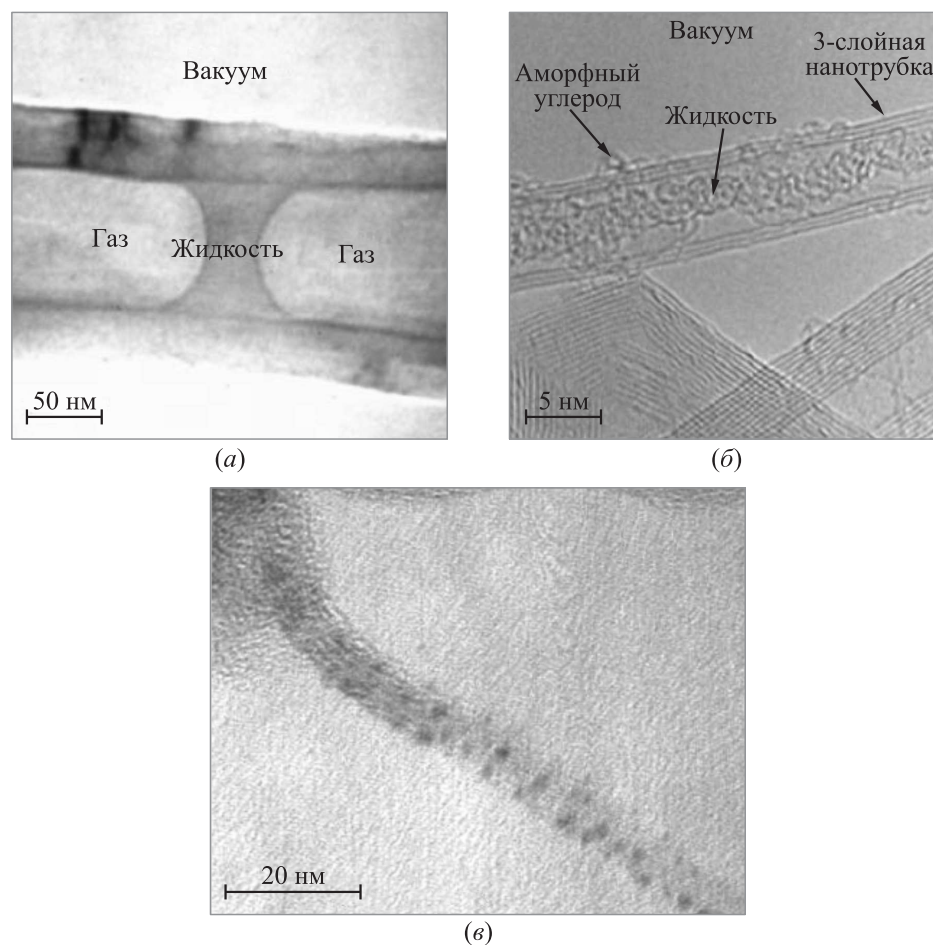
5 О возможности горения в узких каналах

Согласно классической теории горения перемешанных газов [10] распространение пламени в трубах и каналах пористых сред возможно, если диаметр канала превышает некоторое критическое значение d^* , зависящее, прежде всего, от отношения характерных времен тепловыделения химической реакции в волне горения и теплоотдачи в стенку канала. Величина критического диаметра обратно пропорциональна величине давления газа в канале [10], что указывает на невозможность распространения пламени в разреженных газах или узких каналах. Определенный шанс для распространения пламен по свободно-молекулярным струям газа дает гетерогенный катализ превращения газа на поверхности канала или поры [11].

На первый взгляд, вышеуказанное утверждение не ограничивает возможность распространения пламени по реагирующим жидкостям и твердым композициям, находящимся в наноразмерном канале. Однако в действительности, оказывается, довольно сложно получить сплошное заполнение наноразмерного канала. Вследствие большой роли поверхностного натяжения жидкость может разбиваться на капли или перемычки в зависимости от соотношения поверхностных натяжений на контактах с собственным паром и со стенкой [12].

Так, например, на рисунке представлены углеродные нанотрубки: многослойные (а) и трехслойные (б), содержащие частицы воды [13], а также однослойные (в), содержащие металлические частицы [14]. На фото (а) видно, что стенки канала многослойной нанотрубки большого диаметра проявляют гидрофильность, поэтому частицы воды представляют собой перемычки, вогнутые с обеих сторон. Противоположную ситуацию демонстрирует фото (в), на котором капли металла расположены как «горошины в стручке». Это свидетельствует о превышении силы взаимодействия между атомами металла над силой взаимодействия между атомами металла и атомами углерода.

Из рисунка можно сделать вывод, что в наноканалах возможны довольно необычные волновые режимы распространения химической реакции, в том числе волн горения, сочетающих гетерогенный катализ на поверхности канала, эстафетный механизм распространения от капли к капле, а также классическое горение конденсированных систем.



Снимки, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, демонстрируют континуальное поведение капель жидкостей различной природы (воды и металла) в углеродных нанотрубках «большого» (а) и малого (б и в) размеров: (а) и (б) — из [13]; (в) — из [14]

6 Заключение

Национальные программы по изучению процессов в наносистемах подтолкнули интерес к течениям химически реагирующих сред в каналах от микронных до нанометровых размеров. Весьма необычные эффекты, которые должны быть исследованы для процессов распространения горения и детонации в малых каналах,

еще предстоит определить, и это неизбежно будет способствовать более глубокому пониманию химической физики течений реагирующих газов и жидкостей, а также их разнообразным техническим приложениям.

Литература

1. *Knudsen M.* Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase. Thermische Molekularströmung // *Ann. Phys.*, 1910. Vol. 31. P. 205–229.
2. *Knudsen M.* Thermischer Molekulardruck der Gase in Röhren // *Ann. Phys.*, 1910. Vol. 338, No. 16. P. 1435–1448.
3. *Karnidakis G., Beskok A., Aluru N.* Microflows and nanoflows. Fundamentals and Simulation. (Foreword by Chih-Ming Ho). — *Interdisciplinary Applied Math.* Springer Science + Business Media, Inc., 2005. 817 p.
4. *Берд Г.* Молекулярная газовая динамика / Пер. с англ. — М.: Мир, 1981. 319 с. (*Bird G. A.* Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. — Oxford University Press, 1994. 479 p.)
5. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Физическая кинетика. — М.: Наука, Физматлит, 1979. 528 с.
6. *Белоцерковский О. М., Ерофеев А. И., Яницкий В. Е.* О нестационарном методе прямого статистического моделирования течений разреженного газа // *Ж. вычислит. мат. мат. физ.*, 1980. Т. 20. С. 1174.
7. *Тимохин М. Ю., Иванов И. Э., Крюков И. А.* Применение системы моментных уравнений для математического моделирования газовых микротечений // *Ж. вычислит. мат. мат. физ.*, 2013. Т. 53. № 10. С. 1721–1738.
8. *Коган М. Н., Галкин В. С., Фридендер О. Г.* О напряжениях, возникающих в газах вследствие неоднородности температуры и концентраций. Новые типы свободной конвекции // *УФН*, 1976. Т. 119. С. 111.
9. *Рашковский С. А., Ассовский И. Г.* Термо- и электрофорез при горении капель металлов. Научная конференция ИХФ РАН. — М.: ИХФ РАН, 2002. С. 45–46.
10. *Зельдович Я. Б.* Теория горения газов. — М.: АН СССР, 1944. (Перепечатано в сб. Теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1981. С. 306–346.)
11. *Assovskiy I. G.* Propagation rate and wave structure of heterogeneous catalytic combustion // 3rd Russia–China Seminar on Catalysis. — Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2004.
12. *Ассовский И. Г., Рашковский С. А.* О релаксации бинарных капель к равновесным формам // *Докл. РАН. Физ. химия*, 2002. Т. 385. № 1. С. 75–79.
13. *Megaridis C. M., Guvenc A., Libera J. A., Gogotsi Y.* Attoliter fluid experiments in individual closed-end carbon nanotubes: Liquid film and fluid interface dynamics // *Phys. Fluids*, 2002. Vol. 14. No. 2. P. L5–L8.
14. *Assovskiy I. G.* Metallized SWCNT — promising way to low sensitive high energetic nanocomposites // *Propell. Explos. Pyrotech.*, 2008. Vol. 33. Iss. 1. P. 51–54.