

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

533.98

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
В МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ***Б.М. Смирнов*

(Институт высоких температур АН СССР)

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| 1. Введение  | 171 |
| 2. Фрактальные структуры роста   | 172 |
| 2.1. Фрактальный кластер. 2.2. Аэрогель. 2.3. Фрактальные нити.  |     |
| 3. Процессы переноса в макроскопических фрактальных структурах   | 181 |
| 3.1. Кинетические коэффициенты переноса внутри фрактальных структур. 3.2. Горение внутри аэрогеля.       |     |
| 4. Фрактальные системы как взрывчатое вещество   | 186 |
| 4.1. Энергозапас фрактальных структур. 4.2. Механизмы энерговыделения в аэрогелях.                       |     |
| 5. Тепловой взрыв и распространение тепловой волны в структурах  | 191 |
| 5.1. Порог теплового взрыва. 5.2. Тепловая волна в аэрогеле. 5.3. Тепловая волна вдоль фрактальной нити. |     |
| 6. Заключение  | 198 |
| Список литературы  | 198 |

**1. Введение.** Макроскопическими фрактальными структурами являются аэрогели, образующиеся из малых частиц в растворах, и фрактальные нити, образующиеся из неравновесной низкотемпературной плазмы во внешнем электрическом поле. Малыми элементами этих структур являются фрактальные кластеры (фрактальные агрегаты). Фрактальное свойство этих объектов состоит в том, что если провести сферу определенного радиуса через одну из частиц кластера и далее изменять этот радиус, то в определенной области значений радиуса в среднем плотность материала внутри сферы будет падать с увеличением радиуса.

Однако для предмета данной работы это свойство фрактальных структур несущественно. Для нас важно, что рассматриваемые объекты являются сильно разреженными структурами, состоящими из малых частиц. Так средняя плотность материала структур, на которую мы будем ориентироваться в оценках, порядка  $10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Это типичная величина для фрактальных нитей и достижимая величина для аэрогелей (создаются образцы аэрогеля с плотностью 0,005 г/см<sup>3</sup>). В такой системе основная часть объема внутри объекта занята пустотами. Поэтому некоторые процессы, протекающие внутри этих структур, будут иметь аналогию с процессами в газах, но при этом будут проявлять свою специфику. Например, если мы зажгли кусочек спички на

воздухе, он будет гореть секунды, причем выделяемая при этом энергия будет в основном уноситься в воздух за счет конвекции. Конвекция воздуха обеспечивает и приток кислорода в зону горения. Если поместить кусочек спички в разреженный аэрогель, находящийся в воздухе, и поджечь, то конвекция будет отсутствовать, и подход кислорода в зону горения будет обеспечиваться за счет диффузии кислорода, а уход энергии за счет излучения пламени и частично за счет теплопроводности воздуха. В результате этого горение того же образца будет протекать не секунды, а минуты, и химическая энергия образца будет превращаться, в основном, в излучательную энергию.

Другим свойством рассматриваемых систем является большая удельная площадь внутренней поверхности. Характер образования таких структур приводит к тому, что они состоят из малых частиц, так что заметная часть молекул этих частиц находится на их поверхности. Вместе с тем химический состав вещества (как правило, это окислы) обеспечивает высокую химическую энергию взаимодействия в системах (как в керамиках). Поэтому аэрогели и фрактальные нити имеют большой удельный запас энергии, сопоставимый с соответствующей характеристикой пороков и взрывчатых веществ. Возможен взрыв этих структур. В результате этого процесса происходит уплотнение структуры, т.е. средний размер частиц структуры увеличивается, а удельная поверхностная энергия системы уменьшается. Выделяемая энергия идет на нагревание системы и ускорение процесса. В системе возникает тепловая волна, которая, распространяясь, приводит к переработке внутренней энергии и разрушению структуры.

В данной работе, наряду с тепловыми процессами внутри фрактальных структур, анализируются условия теплового взрыва структур и параметры возникающей при этом тепловой волны.

## 2. Фрактальные структуры роста.

**2.1. Фрактальный кластер.** Фрактальный кластер (или фрактальный агрегат) — система связанных твердых частиц. Он обладает следующим свойством. Корреляционная функция

$$C(r) = \frac{\langle \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rangle}{\langle \rho(\mathbf{r}') \rangle}, \quad (2.1)$$

здесь  $\rho(\mathbf{r})$  — плотность частиц в данной точке,  $\langle \rangle$  — означает усреднение по положениям частиц. Эта формула означает, что если провести сферу радиуса  $r$  с центром, находящимся в одной из частиц, подсчитать число частиц на сфере и построить эту операцию много раз, меняя частицы в центре сферы, то средняя плотность частиц на сфере меняется по закону  $r^{-\alpha}$  с изменением радиуса сферы  $r$ . Отсюда следует, что и средняя плотность частиц внутри сферы меняется по закону:

$$\rho \sim r^{D-d}, \quad (2.2)$$

где  $\alpha = d - D$ ,  $d$  — размерность пространства,  $D$  — фрактальная размерность кластера. Далее мы будем рассматривать фрактальный кластер как физический объект в реальном пространстве, т.е.  $d = 3$ .

Исследованию свойств фрактальных кластеров, процессов его роста и моделям, описывающим эти процессы, посвящено большое число обзоров и монографий [1 — 15]. Поскольку фрактальный кластер интересен для нас как

реальный физический объект, далее мы кратко остановимся только на экспериментальных методах получения фрактальных кластеров и свойствах таких систем.

Фрактальный кластер образуется при слипании твердых частиц. Процессы образования твердых частичек в газе и жидкости протекают по-разному. В газе эти частицы являются результатом конденсации пара, полученного, как правило, при испарении твердой поверхности при внешнем воздействии на нее. Так, в первом эксперименте Фореста и Вйттена [16] это воздействие состояло в пропускании сильного электрического тока по проволоке, на которую были нанесены определенные компоненты. Испаренный материал охлаждался в процессе расширения в пространство, что и приводило к конденсации и далее к агрегации образующихся твердых частиц в кластеры. Средний радиус частиц в структуре составлял 3 — 4 нм, характерный размер кластера — несколько микрон. Эта работа была первым экспериментальным исследованием фрактальных кластеров и заложила методические основы анализа таких экспериментов. Фрактальные кластеры собирались на сетку и фотографировались на электронном микроскопе. Обычная фотография кластера охватывала площадь в несколько квадратных микрон и включала в себя часть кластера, в которой находилось большое число частиц. Разбив эту фотографию на ячейки с помощью сетки, по степени заполнения соответствующей ячейки авторы считали ее либо пустой, либо полностью заполненной. Такая информация о фотографии (в виде нулей или единиц) вводилась в компьютер и в таком виде там обрабатывалась. Фрактальная размерность кластера определялась на основе зависимости от расстояния для корреляционной функции (2.1) — фрактальная размерность  $D_\alpha$ , либо по числу занятых ячеек в зависимости от площади выделенного участка фотографии — фрактальная размерность  $D_\beta$ . Результаты приведены в табл. I. Значение фрактальной размерности кластера, усредненной по этим данным, составляет  $1,60 \pm 0,07$ .

Таблица I. Фрактальная размерность кластеров, образующихся после испарения материала [16]

| Материал   | Fe              | Fe              | Zn              | Zn              | SiO <sub>2</sub> |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| $D_\alpha$ | $1,69 \pm 0,02$ | $1,68 \pm 0,01$ | $1,67 \pm 0,02$ | $1,68 \pm 0,02$ | $1,55 \pm 0,02$  |
| $D_\beta$  | $1,52 \pm 0,04$ | $1,56 \pm 0,02$ | $1,50 \pm 0,04$ | $1,60 \pm 0,04$ | $1,55 \pm 0,06$  |

Этот метод получения кластеров был видоизменен в цикле работ [17 — 22], где фрактальные кластеры в конечном итоге высаживались на поверхность и использовалась их высокая эффективность в поглощении теплового излучения. Проанализируем одну из работ этого цикла [22], где изучалось образование кластеров кобальта. Малые частицы кобальта образовывались в атмосфере аргона при испарении металла традиционным способом [17] при использовании нагретой вольфрамовой спирали в условиях конвекционного переноса пара. Давление аргона находилось в интервале 0,25 — 10 торр. Частицы металла, подобные саже, собирались на медной сетке, покрытой углеродом, и исследовались с помощью электронного микроскопа. Средняя толщина металлического осадка составляла 10 — 200 мкм, причем объем частиц кобальта в этом слое оценивался в  $10^{-4}$  —  $10^{-2}$ , т.е. осадок имел пористую структуру и основной его объем занимали поры. Средний радиус частиц в этих образованиях увеличивался с ростом давления аргона, фрактальная размер-

ность образованных агрегатов составляла 1,75 — 1,9 при давлении аргона 0,9 — 8 торр, средний радиус частиц менее 8 нм. При давлениях аргона более 8 торр радиус частиц в агрегате превышал 8 нм, а фрактальная размерность агрегата составляла 1,9 — 2,05.

Отметим, что фрактальная размерность кластеров, образованных при испарении металла в инертный газ, несколько выше, чем в случае его испарения в вакууме. Согласно измерениям [18 — 20] фрактальная размерность кластеров алюминия, никеля, кобальта, полученных при испарении этих металлов в атмосфере аргона, составляет 1,75 — 1,85. Испарение металла в инертный газ задерживает процесс формирования по сравнению со случаем его испарения в вакуум и поэтому приводит к созданию более плотных образований.

Другой метод получения фрактальных кластеров использует облучение разных металлов лазерным излучением [23, 24]. Тогда вблизи поверхности образуется слабоионизованный пар металла, находящийся под высоким давлением (температура несколько тысяч градусов, давление несколько десятков атмосфер). Этот пар, расширяясь в пространстве, охлаждается и конденсируется на ионах. Когда температура образующихся частиц ниже температуры плавления материала, частицы металла объединяются в фрактальные кластеры. Эксперименты выполнены для разных металлов — Al, Ti, Fe, Ag, Pt — и в ряде буферных газов (воздух, аргон, гелий) при давлениях 4 торр и 1 атм. Качественный характер результатов при этом один и тот же.

Эти эксперименты выполнены с неодимовым и рубиновым лазером, обеспечивающим среднюю удельную мощность излучения  $10^6 — 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> в течение  $\sim 10^{-3}$  с. Облучаемая поверхность составляла порядка 1 мм<sup>2</sup>. В этом и примыкающем к нему диапазоне удельных мощностей возможны разные способы воздействия на поверхность. При достаточной плотности испаряемой плазмы возможен лазерный пробой, приводящий к тому, что лазерная энергия поглощается плазмой и тратится на ее ионизацию. В конечном итоге это приводит к возникновению лазерной искры. Ясно, что в рассматриваемом режиме удельная мощность лазерного излучения должна быть ниже порога лазерного пробоя. Другой режим связан с образованием жидкой фазы на поверхности и выплескиванием капель жидкости в результате тепловой неустойчивости. Тем самым, характер взаимодействия лазерного излучения с поверхностью может привести к разным тепловым режимам на поверхности [25, 26]. Для образования фрактальных кластеров необходимо, чтобы происходило испарение материала поверхности.

Лазерный метод приводит к образованию пара высокого давления, что в конечном итоге создает большие частицы в структуре. Их радиус обычно превышает 10 нм, а размер кластера зависит от удельной мощности. Так, в случае титана средний размер кластера изменялся от 5 до 25 мкм при изменении удельной мощности лазерного излучения от  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> до  $5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Средний радиус частиц составлял в этом случае 12 нм. Фрактальная размерность кластеров, полученных лазерным методом, составляла  $1,82 \pm 0,05$ .

Еще один метод получения кластеров в газовой фазе относится к сжиганию тетрахлорида кремния в кислородном или водородо-кислородном пламени [27]. В результате этого процесса образуется порошок, состоящий из слабо связанных кластеров. Такой порошок носит название кремниевой сажи или кремниевого дыма. Его удельный вес находится в интервале 0,008 —

0,45 г/см<sup>3</sup>. Детальные исследования таких образований показывают [27], что их свойства зависят от режима их получения. В указанной работе найдено, что фрактальная размерность полученных кластеров составляет 1,8 — 2,0 и типичный кластер включает в себя 10<sup>3</sup> отдельных частиц, радиус которых равен 8 — 10 нм. Этот радиус слабо зависит от режима горения. Однако удельная поверхность кластера, определяемая по адсорбционным свойствам системы, зависит от режима горения. При этом отношение максимальной удельной поверхности кластеров к поверхности входящих в него частиц лежит в интервале 1,81 — 3,05 и зависит от режима горения. На основе этого авторы приходят к выводу, что поверхность частиц, входящих в состав кластеров, не гладкая. При этом поверхностная фрактальная размерность кластеров в этих экспериментах составляет 2,0 — 2,5 и зависит от режима горения. Методы получения фрактальных кластеров в жидкой фазе основаны на способах выделения одной из компонент раствора в виде частиц строго заданного размера [28]. Этот размер можно регулировать, изменяя кислотность раствора при выделении заданной компоненты. Размер частиц определяется зарядом частиц в системе. Этот заряд при определенном размере частиц препятствует приближению ионов данного материала к частице и тем самым ограничивает дальнейший рост частиц. После того, как материал данной компоненты содержится в частицах, путем изменения кислотности раствора можно снять или уменьшить заряд на частицах. Это приведет к образованию фрактального кластера.

Получение фрактальных кластеров в растворах методически проще, чем в газах. Тем не менее большинство исследований относится к получению фрактальных кластеров золота и двуокиси кремния. Фрактальная размерность кластера зависит от скорости его образования, которая определяет механизм процесса. Для кластеров диаметром примерно 10 нм время образования менее минут отвечает механизму кластер-кластерной агрегации (cluster-cluster aggregation) [30, 31], когда на первой стадии из частиц образуются небольшие кластеры, которые объединяются далее в кластеры больших размеров. Если это время составляет часы и более, то рост кластеров отвечает механизму агрегации, ограниченному реакцией (reaction-limited cluster aggregation) [32 — 34]. В этом случае вероятность объединения частиц при их соприкосновении мала. В растворе эту вероятность легко регулировать, меняя кислотность и химический состав раствора. Механизму ССА соответствует фрактальная размерность  $1,77 \pm 0,03$ , а механизму RLCA — фрактальная размерность  $2,02 \pm 0,06$  [32 — 34]. В табл. II приведены некоторые результаты исследования образования фрактальных кластеров в растворах.

С увеличением размера фрактального кластера его плотность падает. Так, кластеры двуокиси кремния, относящиеся к табл. II, которые имеют размер 1 мкм и состоят из частиц радиуса 4 нм, содержат в среднем  $7 \cdot 10^3$  частиц и имеют среднюю плотность около  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> (фрактальная размерность принята равной 1,6). Поэтому прочность кластера с увеличением его размера падает. Оценки показывают [51], что кластер предельного размера включает в себя порядка 10<sup>4</sup> синглетных частиц, а его плотность примерно на 4 порядка ниже плотности материала его частиц.

Таблица II. Образование фрактальных кластеров в растворах

| Материал кластеров | Радиус частиц, нм | Фрактальная размерность            | Литература   |
|--------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|
| Золото             | 7,2               | $1,7 \pm 0,1$<br>$1,77 \pm 0,1$    | [35]         |
| Двуокись кремния   | 5                 | —                                  | [36]         |
| Золото             | 7,5               | 1,8                                | [37]         |
| Двуокись кремния   | 2,7               | $2,12 \pm 0,05$                    | [38]         |
| » »                | —                 | $2,0 \pm 0,1$                      | [39]         |
| Золото             | 7,5               | $1,77 \pm 0,05$<br>$2,05 \pm 0,05$ | [40]<br>[40] |
| Двуокись кремния   | 11                | $1,75 \pm 0,05$<br>$2,08 \pm 0,05$ | [41]<br>[41] |
| Золото             | 7,5               | 1,75<br>2,2                        | [42]<br>[42] |
| Двуокись кремния   | 7                 | $2,05 \pm 0,06$                    | [43]         |
| » »                | 12                | $2,1 \pm 0,1$                      | [44]         |
| » »                | 3,5               | $2,10 \pm 0,03$                    | [45]         |
| Золото             | 7,5               | 1,8                                | [46]         |
| Полистирен         | 120               | $1,75 \pm 0,03$                    | [47, 48]     |
| Золото             | 8                 | $1,8 \pm 0,1$<br>$2,5 \pm 0,1$     | [49]<br>[49] |
| Двуокись кремния   | 13,5              | $1,84 \pm 0,08$                    | [50]         |

**2.2. Аэрогель.** Аэрогель — макроскопическая система, состоящая из фрактальных кластеров. Свойства аэрогеля, способы его получения и применение описаны в [14, 52 — 54]. На рис. 1 показана структура аэрогеля малого элемента аэрогеля [55]. Аэрогель образуется в растворах из фрактальных кластеров и одна из основных проблем при этом — освободиться от молекул раствора, которые попадают в малые поры аэрогеля с частицами аэрогеля.

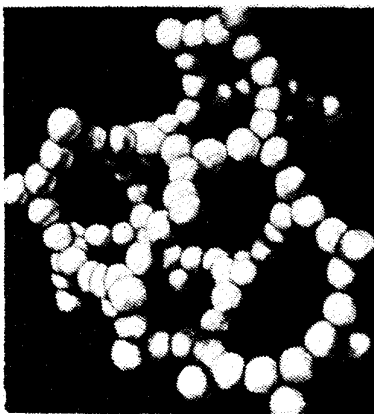


Рис. 1. Модель малого элемента аэрогеля [55]

Американский ученый Кистлер [56 — 58] сумел решить эту проблему, проводя процесс его образования при сверхкритических условиях. Следуя этой идее, все методы получения аэрогеля используют для этой цели автоклав и осуществляют процесс при высоких температурах и давлении. По этой причине технология производства аэрогелей оказывается непростой, а сам продукт относительно дорогим, что ограничивает использование этого специфического объекта в разных прикладных задачах.

Одной из особенностей аэрогелей является большая удельная площадь внутренней поверхности. Для образцов аэрогеля двуокиси кремния эта величина находится в пределах  $S = 500 - 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ . Если считать, что аэрогель состоит из касающихся друг друга частичек — шаров, то радиус этих частичек  $r_0$  связан с удельной площадью внутренней поверхности материала

соотношением

$$r_0 = 3/\rho_0 S, \quad (2.3)$$

где  $\rho_0$  — плотность материала. В табл. III представлены параметры некоторых образцов аэрогеля двуокиси кремния, исследованных в работе [59]. Как видно, радиус частиц структуры, рассчитанный по формуле (2.3), оказывается ниже полученного из анализа фотографий. Видимо, как и в случае фрактальных кластеров [28], частицы имеют внутреннюю структуру, что увеличивает их внутреннюю поверхность. Несмотря на это, далее для простоты будем придерживаться модели аэрогеля, согласно которой структура состоит из шариков одинакового радиуса.

Таблица III. Параметры образцов аэрогеля двуокиси кремния [59]

| Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Удельная площадь<br>внутренней<br>поверхности, м <sup>2</sup> /г | Радиус частиц структуры, нм        |                            |
|---------------------------------|--|------------------------------------|----------------------------|
|                                 |  | Из фотографий<br>ТЕМ <sup>*)</sup> | Расчет<br>по формуле (2.3) |
| 1) 0,03                         | 1590   | 4                                  | 0,9                        |
| 2) 0,05                         | 1080   | 5                                  | 1,3                        |
| 3) 0,15                         | 520  | 10                                 | 2,7                        |
| 4) 0,16                         | 740  | 4                                  | 1,8                        |

<sup>\*)</sup> ТЕМ — transmission electron microscopy (электронная микроскопия на проходе)

Небольшой кусок аэрогеля является фрактальным кластером. Это определяется механизмом образования аэрогеля, рост которого обусловлен слипанием отдельных частиц, движущихся в растворе. На первой стадии процесса в растворе образуются частицы материала аэрогеля, которые далее объединяются в кластеры, размеры которых растут, пока они не займут весь объем. В связи с этим аэрогель обладает фрактальными свойствами в области размеров

$$r_0 \ll r \ll \xi, \quad (2.4)$$

где  $r_0$  — размер частиц, входящих в его состав,  $\xi$  — радиус корреляции или максимальный размер пор (или же характерный размер кластеров в процессе их роста в объеме, когда они занимают весь объем). При  $r \ll \xi$  аэрогель является в среднем однородным.

В соответствии с одним из свойств фрактального кластера средняя массовая плотность вещества  $\rho(r)$  в сфере радиуса  $r$  равна

$$\rho(r) = \rho_0 (r_0/r)^{3-D}, \quad (2.5)$$

где  $\rho_0$  — плотность материала кластера,  $r_0$  — средний радиус частиц,  $D$  — фрактальная размерность кластера. Отсюда следует, что радиус корреляции  $\xi$  может быть оценен по формуле

$$\xi \approx r_0 (\rho_0/\bar{\rho})^{1/(3-D)}, \quad (2.6)$$

где  $\bar{\rho}$  — средняя плотность аэрогеля.

Фрактальная размерность кластера  $D$  характеризует и функцию распределения по размерам пор. Действительно, пусть аэрогель занимает некоторый

объем  $V_0$ , т.е. имеет массу  $\bar{\rho}V_0$ . Выделим объем, находящийся на расстоянии  $r \ll \xi$  от точек кластера. Средняя плотность материала аэрогеля в этом объеме дается формулой (2.5), и так как в этом объеме сосредоточена вся масса аэрогеля, величина этого объема составляет

$$V(r) \sim \bar{\rho}V_0/\rho(r) \sim V_0(r/\xi)^{3-D}.$$

Очевидно, в этот объем будут включены все поры, размер которых меньше или равен  $r$ . Отсюда для функции распределения по размерам пор имеем

$$df \sim r^{2-D}dr, \quad r_0 \ll r \ll \xi. \quad (2.7)$$

Соответственно распределение пор по объемам имеет вид [53]

$$df \sim dV/V^{D/3}, \quad (2.8)$$

где  $df$  — относительное число пор, обладающих объемом в интервале от  $V$  до  $V + dV$ . Это соотношение справедливо для пор, размер которых меньше радиуса корреляции  $\xi$ .

Таким образом, распределение по размерам пор дает информацию о фрактальной размерности элементов аэрогеля. Это распределение можно получить изучая поглощение аэрогелем различных сорбентов при изменении давления адсорбируемых компонент. Так, в работе [60] распределение аэрогеля двуокиси кремния по размерам пор было получено таким способом для пяти образцов аэрогеля. Обработка полученной информации по формуле (2.8) дает для фрактальной размерности  $D = 2,3 \pm 0,1$ .

Фрактальная размерность аэрогеля может быть найдена, как и в случае фрактальных кластеров, по рассеянию быстрых нейтронов или электронов, а также рентгеновского излучения на малые углы. Если волновой вектор частицы или фотона равен  $q$ , то за рассеяние на малый угол  $\theta$  ответственны поры размера  $(q\theta)^{-1}$ . Зависимость дифференциального сечения рассеяния на малые углы от угла рассеяния выражается через фрактальную размерность кластера размера  $(q\theta)^{-1}$ , если аэрогель прозрачен, или через фрактальную размерность поверхности. Соответствующие измерения для аэрогеля двуокиси кремния были выполнены в ряде работ [61 — 65]. Не все результаты находятся в согласии, но в большинстве случаев фрактальная размерность аэрогеля составляет  $2,3 - 2,4$ .

В последнее время сформировалось еще одно направление исследования аэрогеля по неупругому рассеянию нейтронов. Этот метод хорошо освоен в физике твердого тела, позволяя изучать возбуждения в твердом теле, и главным образом, его фононный спектр. Фононный спектр колебаний в аэрогеле соответствует длинам волн, значительно превышающих размеры пор, т.е.  $q \ll 1/\xi$  ( $q$  — волновой вектор колебаний,  $\xi$  — радиус корреляции). Колебания в области

$$1/\xi \ll q \ll 1/r_0 \quad (2.9)$$

носят название фрактонов и определяются структурой аэрогеля в области размеров, где проявляются его фрактальные свойства. Представим зависимость плотности состоящей из частоты фрактона  $\omega$  в виде  $g(\omega) \sim \omega^d$ . Значение показателя  $d$  несет информацию о структуре аэрогеля в области размеров,



отвечающих фрактальным свойствам аэрогеля. Проведенные измерения [62 — 70] дают значения этого показателя для аэрогеля двуокиси кремния в интервале 1,3 — 1,8. Видимо, это противоречие вскрывается в работе [65], где обнаружены два типа фрактонов — низкочастотные сдвиговые колебания, которым отвечает показатель  $d = 1,3$  и высокочастотные колебания сжатия и растяжения, которым соответствует  $d = 1,8$ .

Отметим, что исследование фрактонного спектра одновременно позволяет найти его границу, т.е. восстановить корреляционный размер аэрогеля  $\xi_{ac}$ . То же самое можно сделать и из изучения малоуглового рассеяния нейтронов или фотонов, что дает корреляционный размер  $\xi$ . Согласно проведенным исследованиям корреляционный размер  $\xi_{ac}$  в несколько раз больше  $\xi$ . Например, в работе [64] были проведены комплексные измерения для аэрогеля двуокиси кремния с плотностью  $\rho = 245$  г/л. Они дали фрактальную размерность аэрогеля  $D = 2,33 \pm 0,05$  и значения корреляционных размеров  $\xi = 14$  нм и  $\xi_{ac} = 52$  нм. Отметим, что формула (2.6) для рассматриваемых параметров аэрогеля дает  $\xi = 40 \pm 10$  нм.

Физический объект, близкий по своим свойствам к аэрогелю, образуется при сжигании тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) в пламени кислорода и водорода. Этот процесс приводит к образованию частиц двуокиси кремния, которые объединяются в фрактальные кластеры. Прессование полученного материала дает лабораторные образцы миллиметровых и сантиметровых размеров с плотностью 6 — 500 г/л. Малые элементы этих образцов, как и в случае аэрогеля, обладают фрактальными свойствами. Такие образцы исследовались в работе [71]. В табл. IV приведены фрактальные свойства некоторых образцов [71].

Таблица IV. Фрактальные свойства образцов, полученных прессованием продуктов сжигания тетрахлорида кремния в атмосфере кислорода и водорода [71]

| Плотность,<br>г/л | Фрактальная<br>размерность | $r_0$ , нм    | $\xi$ , нм     |
|-------------------|----------------------------|---------------|----------------|
| 1) 130            | $2,60 \pm 0,03$            | $1,9 \pm 0,1$ | $13,2 \pm 0,6$ |
| 2) 170            | $2,65 \pm 0,03$            | $1,9 \pm 0,1$ | $12,1 \pm 0,4$ |
| 3) 340            | $2,64 \pm 0,03$            | $1,9 \pm 0,1$ | $10,4 \pm 0,3$ |
| 4) 450            | $2,55 \pm 0,04$            | $1,8 \pm 0,1$ | $10,0 \pm 0,4$ |
| 5) 8              | $2,41 \pm 0,02$            | $2,3 \pm 0,1$ | $31 \pm 2$     |
| 6) 6              | $2,27 \pm 0,04$            | $2,4 \pm 0,1$ | $56 \pm 10$    |
| 7) 10             | $2,29 \pm 0,03$            | $2,2 \pm 0,1$ | $52 \pm 9$     |
| 8) 8              | $2,38 \pm 0,02$            | $2,3 \pm 0,1$ | $42 \pm 4$     |

**2.3. Фрактальные нити.** Фрактальные нити — новый физический объект, который был получен недавно [72] при лазерном облучении металлической поверхности (рис. 2). Возможно, этот объект неоднократно образовывался в разных экспериментах. Например, в работе [73] при взрыве металлической проволоки в вакууме в результате пропускания через нее электрического тока были получены паутинообразные долгоживущие (порядка суток) структуры, которые прикреплялись к стенкам вакуумной камеры. Авторы назвали их нитевидными аэрозолями и оценили поперечный размер, который оказался порядка 10 нм. Однако эта предварительная информация не позволяет установить однозначной связи между наблюдаемым в работе [73] объектом и фрактальной нитью.

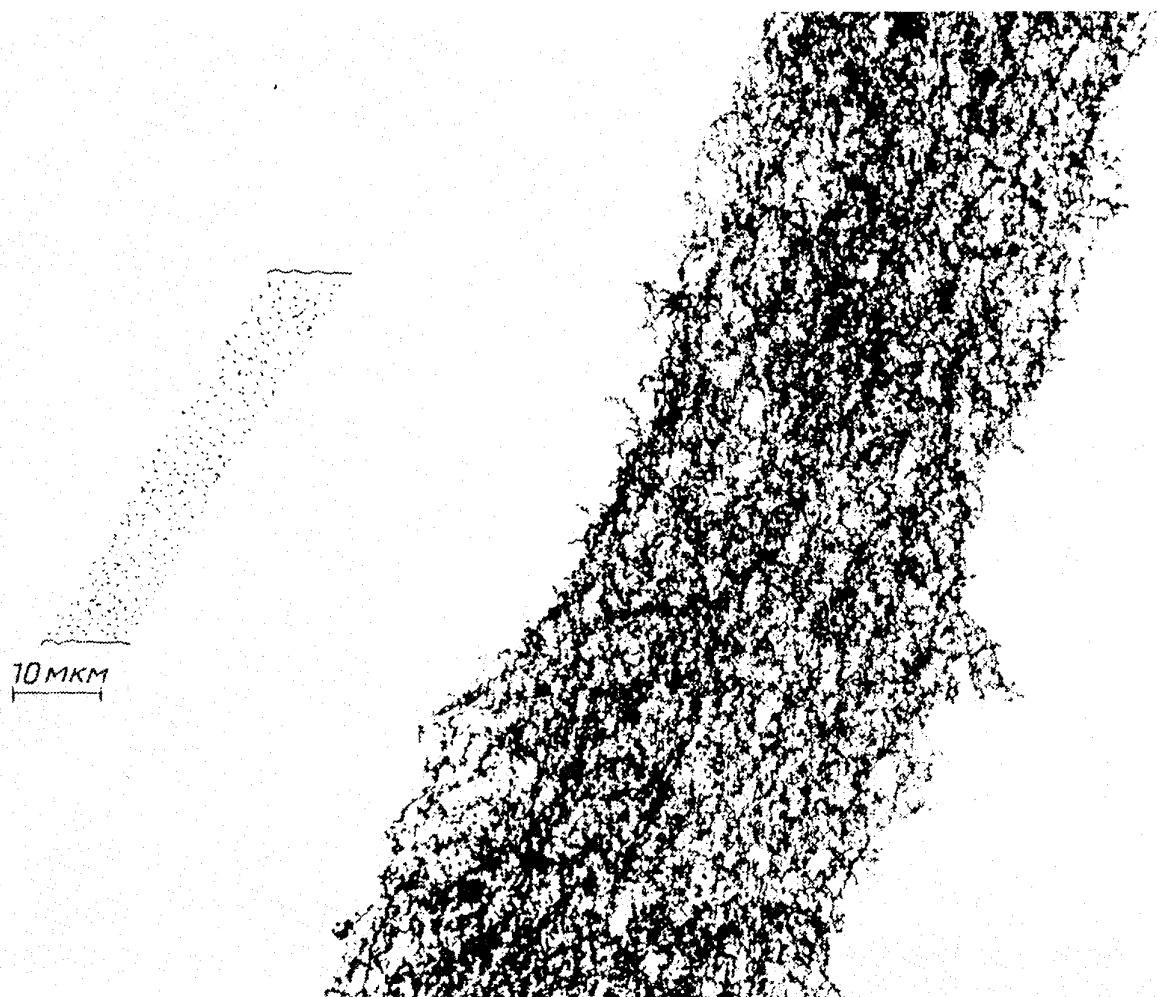


Рис. 2. Элемент фрактальной нити [72]. Слева — фотография на просвет на обычном микроскопе. Справа — фотография на электронном микроскопе

Работа [72] была продолжением работы авторов по получению фрактальных кластеров путем лазерного облучения металлических поверхностей. Иногда в этих экспериментах наблюдались паутинообразные структуры. Авторы исследовали эти структуры и нашли условия, когда они образуются надежно — при использовании внешнего электрического поля напряженностью

Таблица V. Порядки времен отдельных стадий процесса образования фрактальных нитей при лазерном облучении металлической поверхности [74, 75]

| Стадия                                  | Время, с  |
|---|-----------|
| 1. Формирование газодинамического пучка | $10^{-8}$ |
| 2. Начало конденсации                   | $10^{-5}$ |
| 3. Образование твердых частиц           | $10^{-4}$ |
| 4. Формирование фрактальных кластеров   | 0,1       |
| 5. Образование фрактальной нити         | $10^3$    |

в несколько сот вольт на сантиметр. Тогда в камере с расстоянием между электродами порядка нескольких сантиметров и диаметром электродов порядка сантиметра одновременно образуется несколько десятков нитей, которые формируются в пространстве между электродами и прикрепляются к ним.

В табл. V приведены времена отдельных стадий процесса образования фрактальных нитей при лазерном облучении поверхности [60, 61]. Первые стадии ведут к образованию фрактальных кластеров. Принципиальное значение имеет последняя стадия, отвечающая объединению кластеров в структуры. В отсутствие электрического поля эта стадия не осуществляется по двум причинам. Во-первых, по мере увеличения размера кластеров резко замедляется процесс их объединения. Во-вторых, при достижении определенного размера кластер не может расти дальше из-за ограниченной прочности. Поэтому для создания макроскопической структуры необходимо существование механизмов, способных уплотнять структуру по мере ее роста.

Электрическое поле позволяет преодолеть эти проблемы. Во-первых, электрическое поле наводит диполи на кластерах, так что взаимодействие этих диполей определяет сближение и объединение кластеров. Во-вторых, электрическое поле приводит к уплотнению структуры, которая осуществляется в соответствии с моделью реструктуринга [76, 77]. Согласно этой модели слабые связи, возникающие при объединении кластеров, со временем рвутся, и далее образуются новые связи. Такой процесс протекает до тех пор, пока связи не становятся прочными.

Составными элементами как аэрогеля, так и фрактальной нити являются фрактальные кластеры. Однако аэрогели образуются при изотропных условиях в растворах и поэтому являются изотропными системами. Фрактальные нити образуются во внешнем поле и поэтому являются анизотропными системами — вытянутыми вдоль поля.

### 3. Процессы переноса в макроскопических фрактальных структурах.

**3.1. Кинетические коэффициенты переноса внутри фрактальных структур.** Основную часть объема рассматриваемых структур занимают поры, в которых находится газ. Процессы переноса массы, импульса и энергии в таких системах могут осуществляться через этот газ. Далее при определении коэффициентов переноса будем пользоваться приближением, согласно которому длина свободного пробега молекулы не зависит от ее скорости. Это приближение хорошо передает характер столкновений в газах, отвечая модели жестких сфер, и тем более хорошо описывает характер столкновения молекул с частицами структуры. Используя приближение Чепмена—Энскога [78,79], имеем следующее выражение для коэффициентов диффузии  $\mathcal{D}$ , вязкости  $\eta$  и теплопроводности  $\kappa$  в газе:

$$\mathcal{D} = \frac{3(\pi T)^{1/2} \lambda}{8(2\mu)^{1/2}}, \quad \eta = \frac{5(2\pi T\mu)^{1/2} N\lambda}{16}, \quad \kappa = \frac{75(\pi T)^{1/2} N\lambda}{64(2\mu)^{1/2}}; \quad (3.1)$$

здесь  $T$  — температура газа,  $N$  — плотность молекул газа,  $\mu$  — приведенная масса для сталкивающихся молекул,  $\lambda$  — длина свободного пробега молекул в газе.

Эти выражения относятся к однокомпонентному газу, где длина пробега молекул равна

$$\lambda = 1/N\sigma, \quad (3.2)$$

где  $\sigma$  — диффузионное сечение столкновения молекул, которое не зависит от относительной скорости молекул. Переход к газу, который находится в порах структуры, достаточно прост, поскольку длина пробега молекул велика

по сравнению с размером частиц структуры. Тогда можно рассматривать такую систему как двухкомпонентный газ, одной из компонент которого являются молекулы газа, а другой — частицы структуры. Длина пробега молекул относительно частиц структуры равна:

$$\lambda' = (N' \cdot \pi r_0^2)^{-1} = 4/S\bar{\rho}, \quad (3.3)$$

где  $r_0$  — средний радиус частицы структуры,  $N'$  — плотность этих частиц,  $\bar{\rho}$  — массовая плотность структуры,  $S$  — удельная площадь внутренней поверхности. Эффективная длина свободного пробега молекулы, учитывающая ее столкновения с молекулами газа и со структурой, равна

$$\lambda_{\text{eff}} = (1/\lambda + 1/\lambda')^{-1}.$$

Соответственно выражения для коэффициентов переноса преобразуются к виду:

$$\mathcal{D} = \frac{\mathcal{D}_\Gamma}{1 + (\sqrt{2} \lambda/\lambda')}, \quad \eta = \frac{\eta_\Gamma}{1 + (\lambda/\sqrt{2} \lambda')}, \quad \kappa = \frac{\kappa_\Gamma}{1 + (\sqrt{2} \lambda/\lambda')}, \quad (3.4)$$

где  $\mathcal{D}_\Gamma$ ,  $\eta_\Gamma$ ,  $\kappa_\Gamma$  — соответствующие коэффициенты переноса, относящиеся к свободному газу.

Сделаем оценки для аэрогеля с плотностью  $\bar{\rho} = 0,01$  г/см<sup>3</sup> и удельной площадью внутренней поверхности  $S = 1000$  м<sup>2</sup>/г, внутри которого находится воздух при комнатной температуре и атмосферном давлении. В этом случае имеем  $\lambda = 1,2 \cdot 10^{-5}$  см и  $\lambda' = 4 \cdot 10^{-5}$  см, так что коэффициенты диффузии и теплопроводности оказываются примерно на 30% ниже, чем в свободном воздухе, а коэффициент вязкости на 15% ниже, чем в воздухе.

Что касается теплопроводности, то имеется другой канал переноса тепла, отвечающий переносу в решетке структуры. Вклад этого канала увеличивается с ростом плотности структуры. Существующая информация относится к аэрогелю двуокиси кремния в области температур, близких к комнатным [80 — 84]. Результаты проведенных измерений собраны в табл. VI. Представим зависимость коэффициента теплопроводности от плотности аэрогеля в виде  $\kappa \sim \rho^g$ . Значения показателя равны 1,6 согласно [83] и 1,8 согласно [85].

Таблица VI. Значения коэффициента теплопроводности аэрогеля двуокиси кремния при комнатной температуре

| $\kappa, 10^{-5}$ Вт/см·К | $\rho, \text{г/см}^3$ | Литература |
|---------------------------|-----------------------|------------|
| 4                         | 0,105                 | [80, 81]   |
| 11                        | 0,27                  | [80, 81]   |
| 8                         | 0,105                 | [82]       |
| 13,1                      | 0,109                 | [83]       |
| 19                        | 0,14                  | [84]       |

Как видно, перенос тепла по решетке структуры существен при высоких плотностях структуры, тогда как при низких плотностях перенос тепла осуществляется через газ, находящийся в порах структуры. Поскольку эти каналы независимы, их можно объединить, так что суммарный коэффициент

теплопроводности равен:

$$\kappa = \frac{\kappa_r}{1 + (\sqrt{2} \lambda / \lambda')} + \kappa_0 \left( \frac{\bar{\rho}}{\rho_0} \right)^g, \quad (3.5)$$

где  $\kappa_0, \rho_0$  — параметры. Выбрав  $g = 1,7$  и  $\rho_0 = 0,005 \text{ г/см}^3$ , из обработки совокупности экспериментальных данных (см. табл. VI) имеем  $\kappa_0 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см} \cdot \text{К} \cdot 10^{\pm 0,3}$ . На рис. 3 приведена зависимость коэффициента теплопроводности аэрогеля двуокиси кремния как функция плотности аэрогеля. При выбранных параметрах формула (3.5) дает минимум коэффициента теплопроводности аэрогеля почти в 4 раза меньше его значения в атмосферном воздухе [86].

При высоких температурах оказывается существенным новый механизм переноса тепла в рассматриваемых структурах, связанный с испарением и конденсацией молекул структуры. Пусть в системе имеется градиент температуры  $\nabla T$  и введем коэффициент теплопроводности  $\kappa$  согласно соотношению

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T,$$

где  $q$  — тепловой поток. Считая, что в системе поддерживается локальное термодинамическое равновесие, имеем, что плотность молекул в каждой точке отвечает плотности насыщенного пара при данной температуре  $N(T)$ . При этом  $N(T) \sim \exp(-\varepsilon_a/T)$ , где  $\varepsilon_a$  — энергия, затрачиваемая на газификацию одной молекулы. Градиент температуры создает градиент плотности молекул, равный

$$\nabla N = N \frac{\varepsilon_a}{T^2} \nabla T,$$

а это вызывает поток молекул  $\mathbf{j} = -\mathcal{D} \nabla N$ , где  $\mathcal{D}$  — коэффициент диффузии молекул. Поскольку каждая молекула переносит энергию  $\varepsilon_a$ , которую она

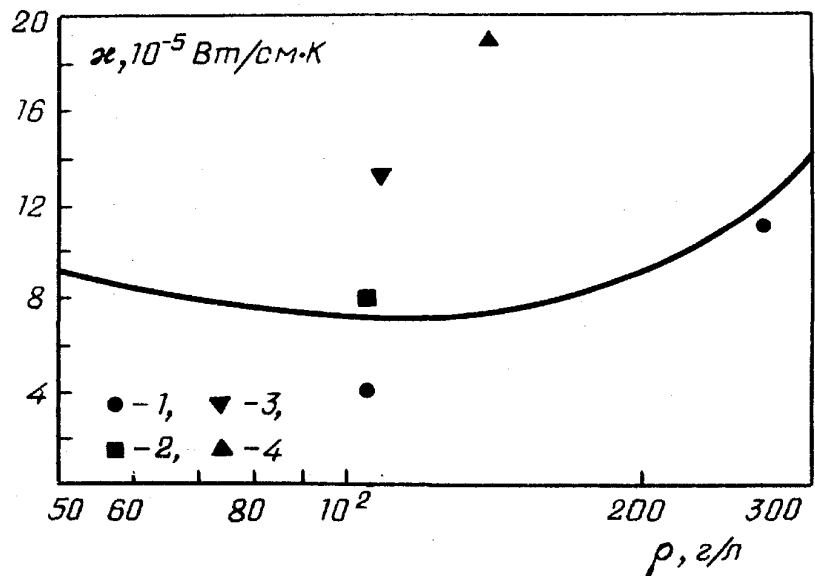


Рис. 3. Коэффициент теплопроводности аэрогеля двуокиси кремния. Сплошная кривая — расчет по формуле (3.5). Эксперимент: 1 — [80, 81], 2 — [82], 3 — [83], 4 — [84]

возвращает частицам структуры при конденсации, то тепловой поток равен  $\mathbf{q} = \epsilon_a \mathbf{j}$ . Сравнивая полученные выражения, имеем для коэффициента теплопроводности за счет рассматриваемого механизма:

$$\kappa = \left(\frac{\epsilon_a}{T}\right)^2 \mathcal{D}N(T). \quad (3.6)$$

Будем считать, что коэффициент аккомодации поверхности структуры равен единице, т.е. каждое столкновение испаренной молекулы с частицами структуры приводит к конденсации. Тогда длина пробега молекулы определяется формулой (3.3) и коэффициент теплопроводности равен

$$\kappa = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{\epsilon_a}{T}\right)^2 \left(\frac{\pi T}{2M}\right)^{1/2} \frac{NT}{S\bar{\rho}}, \quad (3.7)$$

где  $M$  — масса молекул, из которых состоит структура.

Интересно, при каких температурах рассматриваемый механизм теплопроводности становится существенным. Рис. 4 содержит отношение коэффициентов теплопроводности аэрогеля двуокиси кремния, рассчитанных по формуле (3.7) и (3.4) и обозначенных соответственно как  $\kappa_7$  и  $\kappa_4$ . Внутри аэрогеля

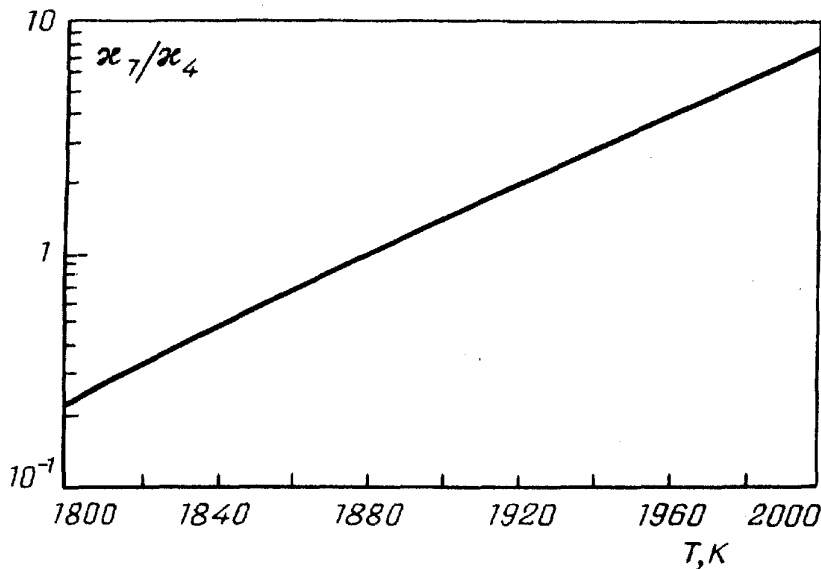


Рис. 4. Отношение коэффициента теплопроводности аэрогеля двуокиси кремния, отвечающему переносу при участии испаряемых и конденсируемых молекул  $\text{SiO}_2$ , к коэффициенту теплопроводности, определяемому переносом молекул

находится воздух при атмосферном давлении. При этом коэффициент  $\kappa_4$  определяется столкновением молекул воздуха с частицами структуры ( $\rho \geq 0,01 \text{ г/см}^3$ ). Как видно, рассматриваемые коэффициенты теплопроводности сравниваются при температуре около 1900 К, а при температуре плавления теплопроводность через испаренные молекулы материала аэрогеля почти на порядок больше, чем под действием молекул атмосферного воздуха, находящихся в порах.

**3.2. Горение внутри аэрогеля.** Таким образом, перенос в макроскопических фрактальных системах несколько отличается от переноса в свободном газе. Конвективный перенос в таких системах отсутствует. Перенос, осуществляемый молекулами газа, по своему характеру такой же, как в обыч-

ном газе, но его эффективность меньше, ибо наряду со столкновением между молекулами газа этот перенос определяется столкновением молекул с частицами структуры. Эти факторы затягивают процессы переноса и могут изменить их характер. Далее мы продемонстрируем это на одном из примеров — горении угля внутри аэрогеля.

Поместим кусочек угля между двумя пластинками аэрогеля, нагреем его лучом лазера, доведя до температуры воспламенения. После этого выключим лазер и проанализируем характер горения. Мощность этого процесса определяется скоростью подвода кислорода к образцу, а теплоотвод связан с переносом за счет теплопроводности и излучением образца. В качестве образца выберем активированный березовый уголь, для которого хорошо известны параметры горения в области температур 800 — 1800 К [87 — 90]. Именно, он горит по всему объему образца, причем удельная мощность энерговыделения равна

$$Q = Q_0 \exp(-E_a/T),$$

где энергия активации  $E_a = 34 \pm 1$  ккал/моль и предэкспоненциальный множитель равен  $Q_0 = (3 \pm 1) \cdot 10^{10}$  Вт/г.

В табл. VII приведены значения температуры, при которой происходит тепловой взрыв образца, находящегося внутри аэрогеля двуокиси кремния, а также энергия, затрачиваемая на нагревание образца до этой температуры. Для расчета температуры воспламенения образца использовались кинетические параметры горения активированного угля.

Таблица VII. Параметры горения образца активированного угля внутри аэрогеля двуокиси кремния с плотностью 50 г/л и удельной площадью внутренней поверхности 1000 м<sup>2</sup>/г

| Радиус образца, мм:          | 0,2  | 0,4  | 0,8  |
|------------------------------|------|------|------|
| Температура воспламенения, К | 990  | 940  | 890  |
| Энергия нагрева, Дж          | 0,01 | 0,09 | 0,6  |
| Температура горения, К       | 1410 | 1220 | 1060 |
| Вклад теплопроводности, %    | 14   | 10   | 7    |
| Время горения, с             | 8    | 28   | 105  |
| $\xi$                        | 16   | 9    | 4    |

После воспламенения образец нагревается до такой температуры, при которой мощность энерговыделения ограничивается скоростью подвода кислорода (диффузионный режим горения). Эта мощность энерговыделения равна:

$$P_{\text{диф}} = 4\pi \mathcal{D}[\text{O}_2] R \varepsilon / (1 - \beta),$$

где  $\mathcal{D}$  — коэффициент диффузии молекул кислорода,  $[\text{O}_2]$  — плотность молекул кислорода вдали от образца,  $R$  — радиус образца,  $\varepsilon$  — энергия, выделяемая при использовании одной молекулы кислорода,  $\beta = d(\ln \mathcal{D}[\text{O}_2]) / d \ln T$  — фактор, учитывающий температурную зависимость потока кислорода. Далее мы считаем, что конечным продуктом сгорания яв-

ляется углекислый газ, т.е.  $\epsilon = 4,02$  эВ, и длина пробега молекул не зависит от температуры, т.е.  $\beta = 1/2$ .

Мощность тепловыделения складывается из двух частей: за счет излучения и теплопроводности. Считая температуру вдали от образца малой по сравнению с температурой горения, имеем для мощности излучения

$$P_{\text{изл}} = 4\pi R^2 a \sigma T^4,$$

где  $\sigma$  — постоянная Стефана—Больцмана,  $a$  — коэффициент серости образца. Для абсолютно черного тела  $a = 1$ , далее мы принимаем  $a = 0,8$  для активированного угля. Мощность энерговыделения за счет теплопроводности равна

$$P_{\text{тепл}} = 4\pi R T \kappa(T) / (1 - \alpha),$$

где  $\alpha = d \ln \kappa / d \ln T$ . Считая, что длина свободного пробега молекул не зависит от температуры, далее принимаем  $\alpha = -1/2$ . Приравняв мощности тепловыделения и теплоотвода, находим температуру горения, которая представлена в табл. 3.2 вместе с временем горения (плотность активированного угля  $0,8$  г/см<sup>3</sup>) и доли энергопотерь, расходуемых за счет теплопроводности газа. Коэффициент  $\xi$  является отношением мощностей энерговыделения при температуре горения и температуре воспламенения. Этот коэффициент характеризует запас надежности результата, ибо самоподдерживающееся горение возможно при  $\xi > 1$ .

Рассмотренный пример отражает особенности процессов внутри аэрогеля. Во-первых, они сильно замедленны. Так, спичка сгорает на воздухе за время порядка 10 с. Поскольку ее энергозапас равен примерно 2 кДж, что соответствует мощности энерговыделения 200 Вт. Последний образец табл. 3.2 имеет энергозапас 50 Дж, так что выделяемая при его горении мощность на два с половиной порядка ниже, чем при горении спички. Во-вторых, основной канал теплоотвода внутри аэрогеля обязан излучению. В пламенах, создаваемых горением органических веществ в атмосферном воздухе на излучение (включая инфракрасное) тратится меньшая часть рассеиваемой мощности, в том числе и в таких пламенах, которые используются как источники света.

Еще одно небольшое замечание относительно рассмотренного примера. Мы неявно полагали, что материал аэрогеля не разрушается при температуре горения образца. Далее будут рассмотрены механизмы разрушения аэрогеля при высокой температуре, связанное с уплотнением его структуры. Забегая вперед, отметим, что при температуре горения первого образца время уплотнения структуры аэрогеля двуокиси кремния составляет 1 час, в других случаях оно на несколько порядков ниже. Тем самым время сгорания образца на несколько порядков ниже времени его температурного разрушения.

#### 4. Фрактальные системы как взрывчатое вещество.

**4.1. Энергозапас фрактальных структур.** Рассматриваемые фрактальные системы состоят из частиц малого размера. Это связано с характером образования этих систем. С ростом размера частиц, времена их объединения в структуры резко возрастают для всех механизмов образования структур. Малый размер частиц в структуре отвечает большой поверхностной энергии в структуре. Действительно, молекула, находящаяся на поверхности частицы, имеет в два раза меньше связей, чем молекула, находящаяся внутри



частицы. Поэтому сокращение удельной поверхности частицы, при котором некоторые удельные поверхности молекулы оказываются внутри материала, сопровождаются выделением энергии. Отметим, что по своей природе поверхностная энергия фрактальных структур является химической, ибо ее выделение связано с образованием новых химических связей.

Удельная поверхностная энергия структур равна  $\eta\Delta H/2$ , где  $\eta$  — относительное число молекул, находящихся на внутренней поверхности структуры,  $\Delta H$  — энтальпия газификации материала, из которого состоит структура. Эта величина для окислов, из которых могут состоять аэрогели, составляет [91]  $133 \pm 7$  ккал/моль для  $\text{SiO}_2$ ,  $133 \pm 3$  ккал/моль для  $\text{CaO}$  и  $136 \pm 3$  ккал/моль для  $\text{TiO}$ . Соответственно удельная поверхностная энергия, деленная на массу поверхностных молекул (т.е.  $\Delta H/2$ ), составляет 4,6 кДж/г для  $\text{SiO}_2$ , 5,1 кДж/г для  $\text{CaO}$  и 4,4 кДж/г для  $\text{TiO}$ . Эта энергия того же масштаба, что и у взрывчатых веществ, и также имеет химическую природу.

Выясним, какое число молекул находится на внутренней поверхности рассматриваемых структур. Для простоты будем считать, что структура состоит из отдельных частиц — шариков одинакового размера. Это не приведет к существенным ошибкам. Например, если считать, что каждый шарик имеет троих соседей, с которыми он связан, причем радиус шейки вдвое меньше радиуса частицы, то при этом площадь уменьшится на 20% по сравнению со случаем, когда шарики касаются друг друга. Введем объем  $a^3 = M/\rho_0$ , приходящийся на одну молекулу внутри материала, так что  $M$  — масса молекулы,  $\rho_0$  — удельная масса материала. Тогда имеем для относительного числа молекул на поверхности:

$$\eta = 1 - \left( \frac{r_0 - a}{r_0} \right)^3, \quad (4.1)$$

где  $r_0$  — средний радиус частиц в структуре (действительно, если  $4\pi r_0^3/3$  — полный объем частицы, то  $4\pi(r_0 - a)^3/3$  — объем, занимаемый внутренними молекулами).

Сделаем конкретные оценки по этой формуле. Возьмем типичный аэрогель двуоксида кремния с удельной площадью  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Имеем  $r_0 = 1,36 \text{ нм}$ ,  $a = 0,36 \text{ нм}$ , т.е.  $\eta = 0,60$  (полное число молекул составляет в частице в данном случае около 230). Отсюда находим удельную поверхностную энергию аэрогеля, которая равна 2,8 кДж/г. Эта величина сравнима с удельной энергией пороха.

Таким образом, фрактальные структуры имеют аналогию с взрывчатыми веществами как по типу внутренней энергии, так и по ее величине. Выделение этой энергии, как и в порохах, может сопровождаться тепловым взрывом. Далее мы рассмотрим кинетику процесса выделения поверхностной энергии фрактальных структур.

**4.2. Механизмы энерговыделения в аэрогелях.** При высоких температурах в аэрогелях происходит процесс изменения структуры, приводящий к уменьшению удельной площади внутренней поверхности. Он называется процессом уплотнения аэрогеля. Его механизм состоит в следующем. Излучение отдельных частиц структуры в прозрачном аэрогеле при-

водит к некоторому понижению температуры аэрогеля по сравнению с температурой газа, находящегося в его порах. Для малых частиц структуры это отклонение температуры меньше, чем для больших. Поэтому поток молекул, испаряющихся с поверхности малых частиц, больше, чем с поверхности больших. Конденсация пара материала на частицы структуры приводит к тому, что большие частицы растут, а малые уменьшаются и в конечном итоге исчезают. Таким образом, результатом этого процесса является уменьшение удельной площади внутренней поверхности аэрогеля.

Введем время рассматриваемого процесса  $\tau$  согласно уравнению:

$$dS/dt = -S/\tau, \quad (4.2)$$

где  $S$  — удельная площадь внутренней поверхности. Эту величину можно восстановить из измерений Мюлдера и ван Лиеропа [59 3, выполненных для

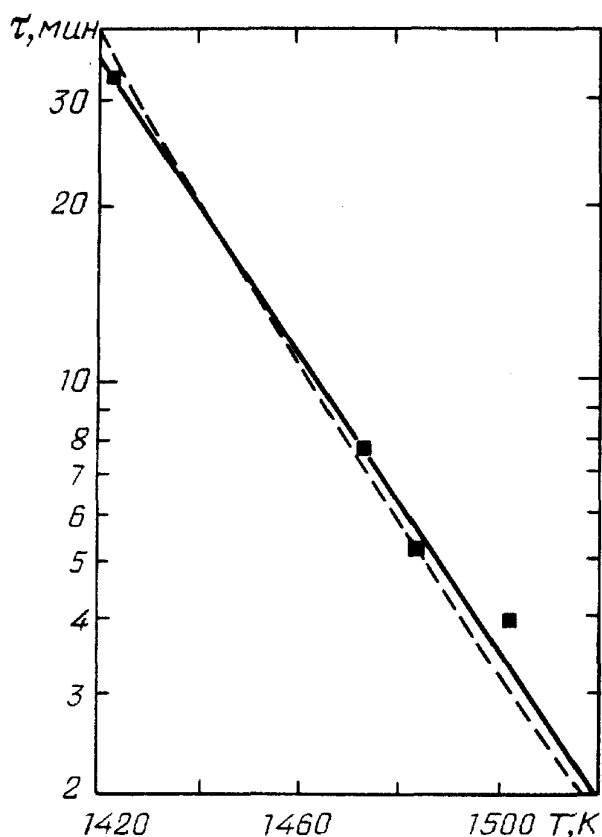


Рис. 5. Время процесса уплотнения аэрогеля двуокиси кремния. Значки — эксперимент [59], сплошная линия проведена по этим значениям, штриховая линия — расчет по формуле (4.3)

аэрогеля двуокиси кремния в области температур 1420 — 1500 К. В этом эксперименте аэрогель помещался в термостат с заданной температурой и находился там в течение 12 мин. После этого измерялась площадь его внутренней поверхности. Сравнение полученных данных с формулой (4.2) позволяет определить время этого процесса. Результаты приведены на рис. 5. Отметим, что согласно представленному механизму время уплотнения аэрогеля определяется формулой

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H/T), \quad (4.3)$$

где  $\Delta H = 133 \pm 7$  ккал/моль [91] — энтальпия испарения материала аэрогеля. На рис. 5 приводится расчет по формуле (4.3) с использованием предэкспоненциального множителя  $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-18}$  с, который получен на основании экспериментальных данных. Существенно, что значения энергии активации процесса уплотнения аэрогеля, отвечающие эксперименту и формуле (4.3), совпадают в пределах точности этих величин. Этот факт подтверждает представленный механизм процесса уплотнения аэрогеля.

Скорость процесса уплотнения аэрогеля определяется разностью потоков испарения и конденсации, которые почти равны. Основываясь на экспериментальных данных, сравним эту разность с потоком испарения материала с поверхности частицы. Отметим, что время уплотнения аэрогеля вводится как

$$\frac{1}{\tau} = - \frac{d \ln S}{dt} = \frac{d \ln r_0}{dt}, \quad (4.4)$$

где  $r_0$  — средний радиус частиц в структуре. Введем поток испаряемых молекул  $j = N(T)\bar{v}/4$ , где  $N(T)$  — плотность молекул при давлении насыщенного пара, отвечающего данной температуре [92],  $\bar{v}$  — средняя тепловая скорость молекул. Считаем, что коэффициент аккомодации при столкновении молекул с поверхностью равен 1, т.е. молекула при столкновении с поверхностью материала прилипает к ней. Имеем для числа молекул в частице  $n$  при наличии испарения молекул с поверхности:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r_0^2 j.$$

Полное число молекул в частице равно  $n = 4\pi r_0^3 \rho_0 / 3M$ , где  $\rho_0$  — плотность материала,  $M$  — масса отдельной молекулы. Отсюда получаем

$$\frac{d \ln r_0}{dt} = - \frac{jM}{r_0 \rho_0}. \quad (4.5)$$

Естественно считать, что скорость уплотнения аэрогеля пропорциональна скорости испарения частиц. Это дает

$$\frac{1}{\tau} = C \frac{jM}{r_0 \rho_0}, \quad (4.6)$$

причем в соответствии с характером процесса  $C \ll 1$ . Значение этого коэффициента для аэрогеля двуокиси кремния в соответствии с данными эксперимента [59] равно  $C = 10^{-3,7 \pm 0,3}$ .

На основании этих данных сделаем следующую оценку. Процесс уплотнения аэрогеля возникает из-за того, что температуры, отвечающие процессу испарения и конденсации, несколько отличаются. Температурная зависимость для потоков испарения и конденсации имеет вид  $j \sim \exp(-\Delta H/T)$ , где  $\Delta H$  — энтальпия испарения материала. Отсюда находим для разности эффективных температур испарения и конденсации в аэрогеле:

$$\Delta T = CT^2/\Delta H.$$

В частности, для аэрогеля двуокиси кремния при температуре  $T = 1500$  К, отвечающей рассматриваемому эксперименту, эффективная разность температур, относящаяся к испарению и конденсации, равна  $\Delta T = 0,07$  К. Если считать в соответствии с рассматриваемым механизмом, что температура частицы зависит от ее радиуса, то  $\Delta T = r dT/dr$  и градиент температуры в рассматриваемом случае равен  $dT/dr \approx 0,04$  К/нм. Заметим, что эта величина зависит от прозрачности материала, и для других керамик, используемых в

качестве материала аэрогеля, следует ожидать больших значений градиента температуры. При этом связь между временем уплотнения структуры и параметрами системы дается формулой

$$\frac{1}{\tau} = \frac{jM}{\rho_0} \cdot \frac{\Delta H}{T^2} \cdot \frac{dT}{dr}. \quad (4.7)$$

Другой механизм уплотнения имеет место при температурах, превышающих температуру плавления материала. Тогда структура распадается на совокупность независимых жидких капель, и процесс уплотнения структуры определяется коагуляцией — объединением капель в капли большего размера при столкновении. Считая, что капли объединяются при каждом соприкосновении, а их соприкосновение имеет место при прямом столкновении, имеем следующее выражение для константы скорости объединения капель радиуса  $r_1$  и  $r_2$ :

$$k = \left[ \frac{8T(m_1 + m_2)}{\pi m_1 m_2} \right]^{1/2} \pi(r_1^2 + r_2^2), \quad (4.8)$$

где  $m_1, m_2$  — массы частиц радиуса  $r_1$  и  $r_2$ . Объединение этих капель приводит к уменьшению площади их суммарной поверхности на величину  $4\pi(r_1^2 + r_2^2) - 4\pi(r_1^3 + r_2^3)^{2/3}$ . Поэтому уравнение для удельной площади поверхности принимает вид:

$$\frac{dS}{dt} = -4\pi N (8T\pi)^{1/2} \left\langle \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2} \frac{(r_1^2 + r_2^2)[r_1^2 + r_2^2 - (r_1^3 + r_2^3)^{2/3}]}{(m_1 + m_2)} \right\rangle,$$

где  $N$  — плотность частиц, треугольные скобки означают усреднение по распределению частиц по массам.

Будем считать для простоты, что функция распределения частиц по массам имеет вид  $f(m) \sim \exp(-m/\bar{m})$ , где  $\bar{m} = (4/3)\pi r_0^3 \rho_0$  — средняя масса частицы и  $\rho_0$  — плотность материала частицы. Тогда уравнение для эволюции удельной площади поверхности частицы можно представить в виде

$$\frac{dS}{dt} = -S \left( \frac{6Tr_0}{\rho_0} \right)^{1/2} NJ, \quad (4.9)$$

где

$$J = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dx dy \exp(-x-y) [xy(x+y)]^{-1/2} [x^{2/3} + y^{2/3} - (x+y)^{2/3}] = 0,61.$$

Решим это уравнение, учитывая, что средняя плотность частиц  $N \sim r_0^{-3}$  и

удельная площадь поверхности  $S \sim 1/r_0$ . Получим

$$S = S_0 / [1 + (5\nu_0 t/2)]^{0,4}, \quad (4.10)$$

где  $S_0$  — удельная площадь поверхности частиц в начальный момент времени,  $\nu_0 = 1,5(Tr_0/\rho_0)^{1/2}N_0$  и  $N_0$  — начальная плотность частиц.

Отметим, что включение рассматриваемого механизма уплотнения структуры резко ускоряет этот процесс. Например, в случае аэрогеля двуокиси кремния с плотностью  $0,01 \text{ г/см}^3$  и удельной площадью внутренней поверхности  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  время уплотнения структуры твердого аэрогеля вблизи точки плавления согласно формуле (4.3) равно  $\tau = 0,003 \text{ с}$ . Время изменения поверхности жидких частиц составляет  $1/\nu_0 = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . Другое замечание относится к затянутости процесса уплотнения структуры в случае жидких частиц. Например, согласно формуле (4.10) 20% поверхностной энергии выделяется за время  $0,3/\nu_0$ , 80% внутренней энергии — за время  $22/\nu_0$ , а 90% внутренней энергии — за время  $130/\nu_0$ .

## 5. Тепловой взрыв и распространение тепловой волны в структурах.

**5.1. Порог теплового взрыва.** Тепловой взрыв в системе осуществляется при условиях [93 — 95], когда тепловыделение резко (экспоненциально) растет с температурой, а теплоотвод плавно зависит от нее. Тогда могут возникнуть условия, когда небольшое изменение температуры системы не компенсируется теплоотводом, а приводит к ускорению тепловых процессов в системе и вызывает ее последующее разогревание. Развитие этих процессов приводит к тепловому взрыву, в результате которого либо вся выделяемая энергия остается внутри системы и разогревает ее, либо система переходит в другой режим, в котором при более высоких температурах работают другие механизмы теплоотвода.

Один из таких примеров был рассмотрен ранее в п. 3.2. Образец угля, находящийся внутри аэрогеля, нагревается под действием лазера, и при определенной температуре происходит тепловой взрыв, вызывающий возгорание образца. Далее он разогревается и горит под действием внутренних процессов, отвечающих горению образца с использованием подходящего к нему кислорода.

Далее мы рассмотрим продолжение этого примера. Будем далее увеличивать температуру образца, пока не вступит в игру процесс уплотнения аэрогеля. При определенной температуре поток теплопроводности от образца будет обеспечиваться за счет тепловыделения из-за процесса уплотнения аэрогеля вблизи образца. Тогда процесс может поддерживаться за счет внутренней энергии аэрогеля. Область вблизи нагреваемого образца разогревается до такой температуры, которую может обеспечить внутренняя энергия аэрогеля и разогреваемая область распространится по всему аэрогелю, т.е. произойдет тепловой взрыв. На рис. 6 представлена связь между радиусом нагреваемой области и пороговой температурой теплового взрыва для аэрогеля двуокиси кремния с плотностью  $\rho = 0,01 \text{ г/см}^3$  и удельной площадью внутренней по-

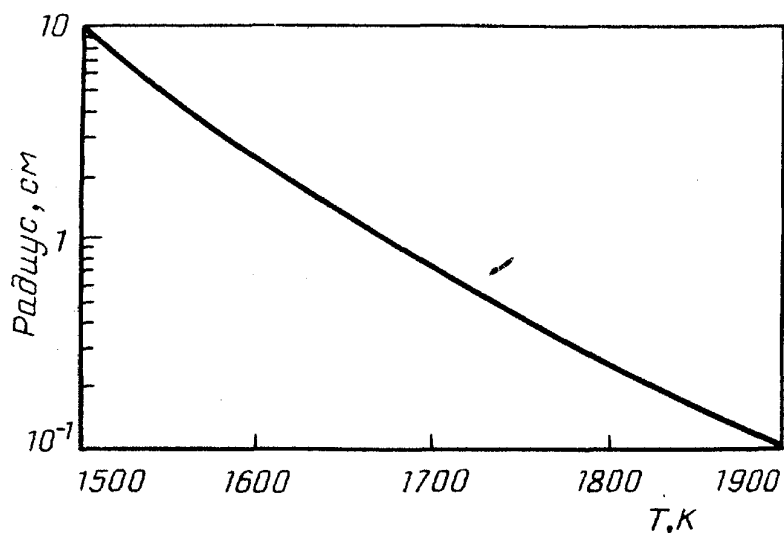


Рис. 6. Радиус сферы, находящейся внутри аэрогеля двуокиси кремния. При нагревании сферы до указанной температуры происходит тепловой взрыв аэрогеля

верхности  $S = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . В соответствии с механизмом процесса уплотнения аэрогеля тепловой взрыв аэрогеля наблюдается при высоких температурах.

Эти оценки могут иметь практическое значение. Аэрогель используется в больших количествах на ускорителях как материал одного из типов черенковских детекторов. Например, в одном из первых приборов такого типа на ускорителе DESY (Гамбург) задействовано 1700 л аэрогеля [52, 99, 100]. По своему внешнему виду аэрогель двуокиси кремния похож на стекло, и, видимо, такое же отношение он вызывает у специалистов при рассмотрении проблем безопасности. Однако из представленных оценок видно, что при высоких температурах он будет вести себя как взрывчатое вещество. Отсюда, в частности, следует, что на гамбургском ускорителе заложены сотни килограмм взрывчатого вещества, которое может сработать при пожаре. Ясно, что понимание этого факта позволит избежать больших неприятностей.

Видимо, с этим был связан взрыв, произошедший на шведской фирме "Аэрогласс", которая производила аэрогель двуокиси кремния для черенковских детекторов ускорителя в ЦЕРН [101 — 103]. В 1979 г. было выработано свыше 1000 л аэрогеля, причем использовалась установка объемом 98 л, на которой достигалась температура  $270^\circ\text{C}$  и давление 90 бар (критические температура и давление для метилового спирта равны соответственно  $240^\circ\text{C}$  и 78,5 бар). За один раз вырабатывалось 18 кусков аэрогеля размером  $20 \times 20 \times 3 \text{ см}^3$  (объем свыше 20 л). Далее была построена новая установка объемом 1100 л, в которой одновременно могло вырабатываться 100 кусков аэрогеля размером  $60 \times 60 \times 2 \text{ см}^3$  (объем 360 л). После нескольких успешных циклов наработки аэрогеля 27 августа 1984 г. произошла утечка метилового спирта, что привело к взрыву. В результате здание, в котором помещалась установка, было разрушено, а находившиеся в нем трое людей пострадали. Специальное расследование не выявило ни ошибок персонала, ни нарушения технологии. В плане выполненных выше оценок можно предположить, что утечка метилового спирта вызвала возгорание и нагревание аэрогеля, что и привело к мощному взрыву.

**5.2. Тепловая волна в аэрогеле.** Возникновение теплового взрыва сопровождается распространением тепловой волны в образце. Далее нашей задачей является оценка параметров тепловой волны. Поскольку этот процесс протекает относительно быстро, первоначально вся выделяемая энергия остается внутри образца и приводит к его разогреванию, плавлению, частичному испарению. Тем самым температура за фронтом тепловой волны определяется внутренней энергией. Для рассматриваемых плотностей струк-

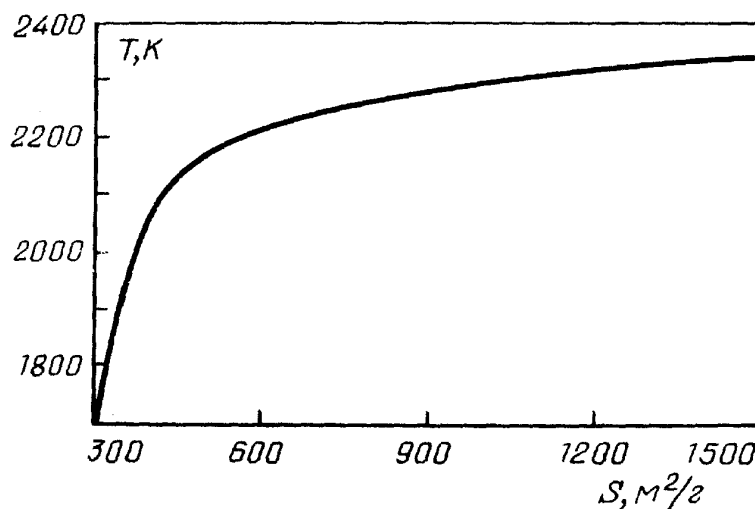


Рис. 7. Максимальная температура, достигаемая при тепловом взрыве в аэрогеле двуокиси кремния

туры ( $\rho \sim 0,01$  г/см<sup>3</sup>) находящийся внутри нее газ слабо влияет на тепловой баланс системы. При высоких температурах определенную долю берет на себя испарившаяся часть материала. На рис. 7 дается зависимость максимальной температуры системы от удельной площади внутренней поверхности (или среднего радиуса частиц структуры). Расчет выполнен для аэрогеля двуокиси кремния. Предполагалось, что теплоемкость двуокиси кремния, равная 0,75 Дж/г·К при комнатной температуре [91], не зависит от температуры. Отметим, что удельные площади внутренней поверхности реальных образцов аэрогеля двуокиси кремния находятся в интервале 500 — 1500 м<sup>2</sup>/г.

Далее нашей задачей является нахождение скорости тепловой волны в аэрогеле. Эту характеристику мы определим приближенным методом на основании теории Зельдовича—Франк-Каменецкого [94, 96]. Поскольку в области высоких температур температурная зависимость параметров задачи отличается от традиционной, будут изложены некоторые элементы этой теории. Уравнение для температуры в волне имеет вид:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Q\bar{\rho}}{\tau} + \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad (5.1)$$

здесь  $x$  — направление распространения волны,  $c_p$  — удельная теплоемкость структуры,  $\bar{\rho}$  — ее плотность,  $Q$  — удельный энергозапас,  $\tau$  — время энерговыделения,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности. Считая, что волна распространяется вправо, имеем, что все ее характеристики зависят от аргумента  $x - ut$ , где  $u$  — скорость тепловой волны. Соответственно уравнение (5.1) приводится к виду

$$-u \frac{dT}{dx} = f + \chi \frac{d^2 T}{dx^2}, \quad (5.2)$$

где  $f = Q/(c_p \tau) = T_m/\tau$ ,  $\chi = \kappa/(c_p \bar{\rho})$  — температуропроводность системы ( $T_m$  — максимальная температура в волне).

Следуя теории Зельдовича—Франк-Каменецкого, введем новую перемен-

ную  $Z = -dT/dx$  и с его помощью получим нелинейное уравнение первого порядка:

$$-uZ + \chi Z dZ/dT + f(T) = 0. \quad (5.3)$$

Если максимальная температура  $T_m$  в волне ниже температуры плавления и находится в области, где  $\chi$  слабо зависит от температуры, можно использовать традиционное решение уравнения. В области температур  $T_m - T \gg T^2/E_a$  последним членом в уравнении можно пренебречь и его решение имеет вид  $Z = u \int_{T_0}^T dT'/\chi$ , где  $T_0$  — начальная температура. В области температур  $T_m - T \ll T - T_0$  пренебрегаем первым членом уравнения. Сшивая решения, получим формулу Зельдовича—Франк-Каменецкого для скорости тепловой волны:

$$u = \left( 2 \int_{T_0}^{T_m} f dT'/\chi \right)^{1/2} / \left( \int_{T_0}^{T_m} dT'/\chi \right). \quad (5.4)$$

Нижний предел интегрирования в первом интеграле выбран так, чтобы интеграл не зависел от него. Учитывая, что в соответствии с формулой (3.1)  $\chi \sim T^{-1/2}$ ,  $\tau(T) \sim \exp(-E_a/T)$  имеем следующее выражение для скорости тепловой волны в данном случае

$$u = \left( \frac{8}{9} \cdot \frac{T_m}{E_a} \cdot \frac{\chi(T_m)}{\tau(T_m)} \right)^{1/2}. \quad (5.5)$$

При повышении температуры в двух областях скорость волны имеет излом. Первая из них соответствует температуре, где становится существенным новый механизм теплопроводности, связанный с переносом испаряющихся и конденсирующихся молекул (см. п. 3.1). Для аэрогеля двуокиси кремния эта температура равна  $T_1 = 1880$  К. После прохождения этой точки замедляется рост скорости волны с повышением максимальной температуры. Это связано с включением нового механизма теплопроводности за счет испарения и конденсации молекул материала, что вызывает экспоненциальный рост коэффициента температуропроводности с температурой.

Другая область измерения температурной зависимости скорости тепловой волны начинается в точке плавления структуры  $T_{пл}$  (для двуокиси кремния  $T_{пл} = 1993$  К [92]), в которой меняется механизм процесса уплотнения, так что скорость этого процесса увеличивается на несколько порядков. При переходе через температуру плавления скорость тепловой волны в аэрогеле двуокиси кремния возрастает почти на два порядка.

Расчет скорости тепловой волны может быть вполне стандартным с учетом указанных особенностей. Представим это решение при температурах, превышающих температуру плавления. В области  $T < T_{пл}$  последним членом уравнения (5.3) можно пренебречь, и в силу резкого увеличения с температурой



коэффициента температуропроводности при  $T > T_1$  эта область не вносит вклада в интеграл  $Z$ . Это дает  $Z = 1,5uT_1/\chi_0(T_1)$ , где коэффициент температуропроводности  $\chi_0$  определяется только переносом молекул газа внутри структуры.

В области  $T > T_{\text{пл}}$  пренебрегаем первым членом уравнения (8.3) и учитываем экспоненциальную зависимость коэффициента температуропроводности  $\chi$  от температуры. Тогда для  $T_m - T_{\text{пл}} \gg \Delta T = T_{\text{пл}}^2/E_a$  (для двуокиси кремния  $\Delta T = 60$  К) имеем

$$Z = \left[ \frac{2\nu(T_{\text{пл}})T_m T_{\text{пл}}^2}{E_a \chi(T_{\text{пл}})} \right]^{1/2},$$

где  $\nu(T_{\text{пл}})$  — частота изменения удельной поверхности частиц структуры при температуре плавления. Очевидно  $\nu(T_{\text{пл}}) = \nu_0$ , так что сшивая решения, имеем для скорости тепловой волны

$$u = \frac{T_{\text{пл}}}{T_1} \cdot \left( \frac{8}{9} \cdot \frac{T_m}{E_a} \cdot \frac{\nu_0 \chi_0^2(T_1)}{\chi(T_{\text{пл}})} \right)^{1/2}. \quad (8.6)$$

Это асимптотическое значение, к которому скорость тепловой волны стремится при высоких температурах ( $u \sim T_m^{1/2}$ ). Для аэрогеля двуокиси кремния с  $\rho = 0,01$  г/см<sup>3</sup> это значение равно  $u \approx 80$  см/с ( $T_m = 2400$  К). На рис. 8 дается температурная зависимость скорости тепловой волны, распространяющейся в аэрогеле двуокиси кремния, плотность которого равна  $\rho = 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

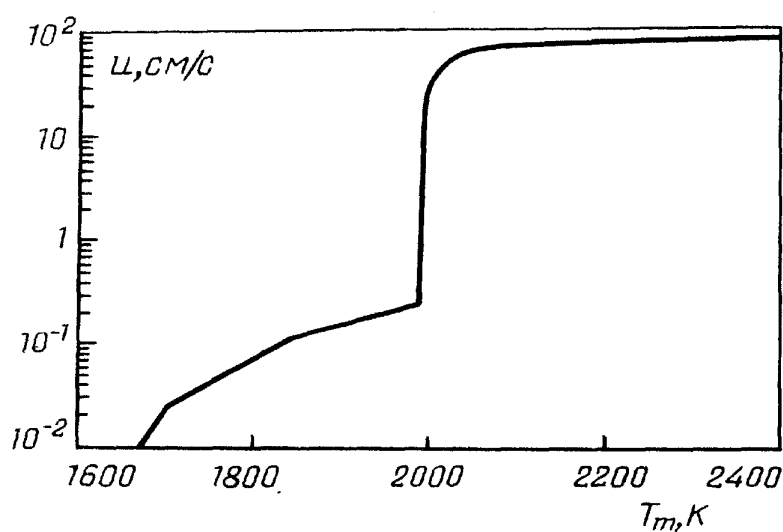


Рис. 8. Скорость тепловой волны в аэрогеле двуокиси кремния как функция максимальной температуры в волне

**5.3. Тепловая волна вдоль фрактальной нити.** Распространение тепловой волны вдоль фрактальной нити, видимо, имеет прямое отношение к шаровой молнии. Действительно, анализ свойств шаровой мол-

нии, полученных из ее наблюдений, показывает, что фрактальная структура — наиболее приемлемая структура шаровой молнии [5, 53, 97, 98]. Электрические процессы в атмосфере, сопровождающиеся испарением материалов, могут привести к образованию большого числа фрактальных нитей. Комок этих нитей составляет каркас шаровой молнии, а тепловые волны, распространяющиеся одновременно по разным фрактальным нитям, создают свечение шаровой молнии. Эта модель требует подробного анализа и проведения модельных экспериментов с целью понять детали процессов, однако общая схема не противоречит ни наблюдательным данным, ни научным представлениям и информации, относящейся к отдельным процессам.

Рассмотрим особенности тепловой волны, распространяющейся вдоль фрактальной нити. Очевидно, в этом случае остаются справедливыми закономерности, относящиеся к аэрогелю, но появляются дополнительные факторы, возникающие из-за того, что фрактальная нить имеет границу раздела. В случае аэрогеля — изотропной системы для больших размеров — тепловая волна распространяется от некоторой области во все стороны, так что сам процесс представляет собой тепловой взрыв. В случае фрактальной нити волна

движется в одном направлении — вдоль нити, и на нее влияют процессы, протекающие в газе на границе нити.

Наиболее существенный среди них — теплоотвод за счет теплопроводности газа, окружающего фрактальную нить. Этот процесс может привести к понижению максимальной температуры волны и вызывает падение температуры за фронтом волны (рис. 9). Кроме того, он создает дополнительное условие существования тепловой волны, которое отсутствовало в случае аэрогеля. Именно, характерное время теплоотвода должно быть много больше характерного времени теплового процесса внутри волны. Иначе внутренняя энергия системы не может быть использована в тепловой волне.

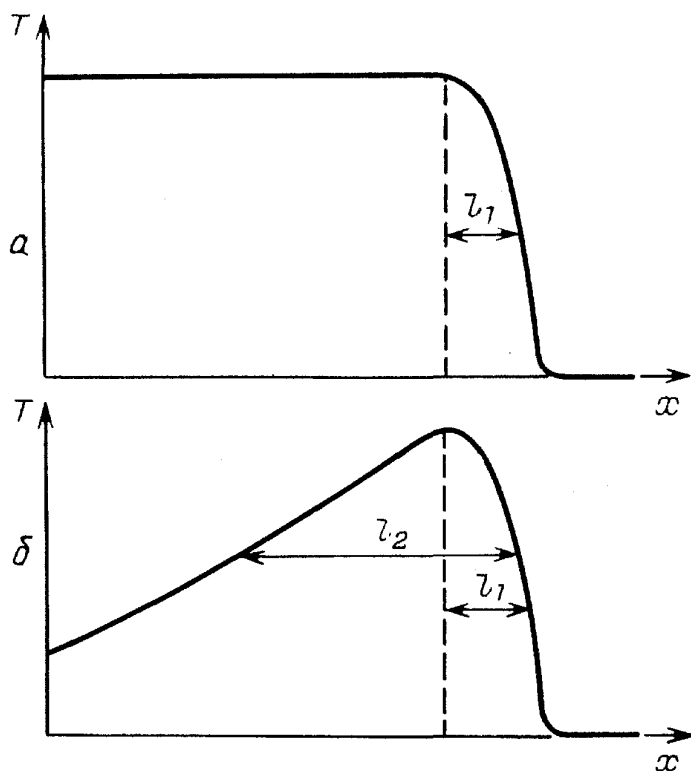


Рис. 9. Распределение температуры в направлении распространения тепловой волны в аэрогеле (а) и во фрактальной нити (б)

Проведем соответствующие оценки для фрактальной нити двуокиси кремния. Тепловой поток, обусловленный теплопроводностью газа, равен

$$q = \frac{T\kappa(T)}{(\alpha + 1)R \ln(l/R)},$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности газа,  $\alpha = d \ln \kappa / d \ln T$ ,  $R$  — радиус нити,  $l$  — длина нагретого участка ( $l \gg R$ ). Считая, что плотность нити равна  $0,01 \text{ г/см}^3$ , удельная площадь внутренней поверхности  $S = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , радиус  $R = 20 \text{ мкм}$ ,  $l/R = 10$ , получим для характерного времени остывания  $\tau_{\text{ост}} = (1 - 2) \cdot 10^{-4} \text{ с}$  в области температур  $1600 - 2000 \text{ К}$ . Поскольку для твердой нити в точке плавления материала время процесса уплотнения структуры составляет  $\tau = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ , то отсюда можно сделать вывод, что тепловая волна не существует, если фрактальная нить не плавится за фронтом волны. В результате плавления структуры и распада ее на отдельные капли меняется механизм роста удельной внутренней поверхности структуры и рассматриваемое условие существования волны выполняется. Тогда скорость распространения волны в фрактальной нити такая же, как в аэрогеле, а размер горячей светящейся зоны позади волны  $l \sim u \tau_{\text{ост}} \sim 0,01 \text{ см}$ . Ширина переднего фронта составляет в этом случае порядка  $0,1 - 1 \text{ мкм}$ .

Рассматриваемое является одновременно условием, накладываемым на удельную внутреннюю энергию системы: переработка этой энергии должна привести к плавлению образца. Тем самым для существования волны необходимо, чтобы удельная площадь внутренней поверхности превышала некоторую величину. В частности, для двуокиси кремния эта величина составляет около  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Поэтому данное условие заведомо выполняется для материала аэрогелей, находится на грани выполнения для образцов, полученных при электрическом взрыве проволоки и, видимо, не выполняется для образцов, полученных лазерным испарением материала.

Обратим внимание на особенности тепловой волны, распространяющейся вдоль фрактальной нити. Поскольку плотность нити примерно на два порядка выше плотности воздуха, остывание материала нити начинается, когда размер разогретой области значительно превышает размер нити. Реально размер горячей светящейся области вблизи нити составляет доли мм. Другая особенность связана с выходом испаренных молекул материала нити за ее пределы. При высоких температурах в тепловой волне, когда пар молекул вносит вклад в теплоемкость системы, уход испаренных молекул за пределы нити и их конденсация вдали от нити отражаются на характере теплоотвода и характере свечения нагретой области.

Таким образом, скорость тепловой волны, распространяющейся в фрактальной нити, такая же, как в аэрогеле, в случае если структура за фронтом тепловой волны плавится. В противном случае тепловая волна не существует, ибо уплотнение твердой структуры происходит относительно долго и не позволяет переносить выделяемую энергию вдоль нити.

Остановимся еще на одной стороне рассматриваемого процесса. Из-за высокой температуры на фронте тепловой волны жидкие частицы структуры эффективно излучают, так что рассматриваемая система может быть эффективным источником света. Для оценки этого факта на рис. 10 приведены значения светового выхода такой системы в зависимости от максимальной температуры в волне. Эти расчеты основаны на тех же параметрах фрактальной нити, что использовались ранее, однако большая неопределенность содержится в оптических параметрах материала частицы. Эта неопределенность увеличивается для прозрачных материалов, таких как двуокись кремния, ибо

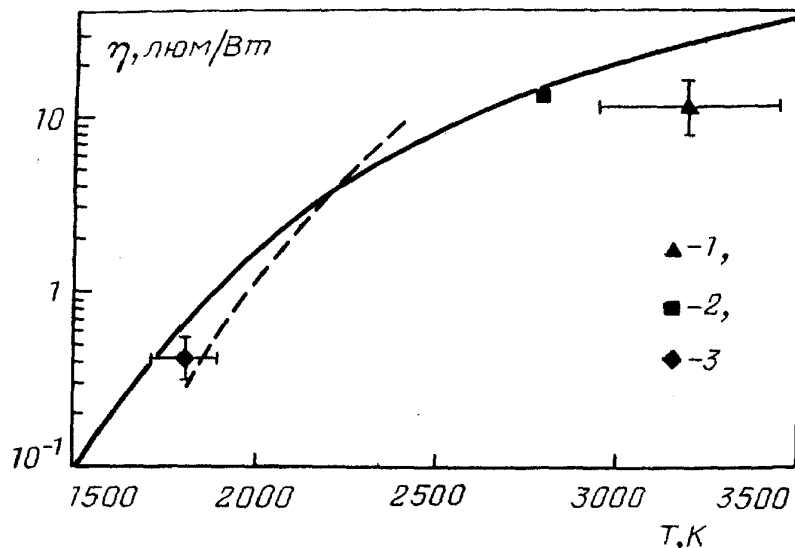


Рис. 10. Световой выход некоторых источников света. Сплошная линия — абсолютно черное тело, штриховая линия — фрактальная нить; 1 — пиротехнические составы, 2 — электрическая лампа, 3 — пламя свечи

при высоких температурах их прозрачность теряется. В проведенном расчете для частиц горячей области тепловой волны использовались оптические параметры сажи при комнатной температуре. При этом в рассматриваемой области температур на излучение тратятся десятки процентов внутренней энергии. Данная система имеет более выгодный спектр излучения, чем абсолютно черное тело, и поэтому световой выход прозрачной горячей области может превышать световой выход абсолютно черного тела, если существенная часть выделяемой энергии тратится на излучение. При рассматриваемых условиях оптическая толщина горячей области для видимой области спектра порядка единицы. Для инфракрасной части спектра, вносящей основной вклад в мощность излучения, горячая область тепловой волны прозрачна.

**6. Заключение.** Проведенный анализ показывает, что макроскопические фрактальные структуры обладают высокой поверхностной энергией и могут выделять эту энергию при тепловом взрыве, который сопровождается распространением тепловой волны. Специфика фрактальных систем для этих процессов в том, что эти процессы могут протекать только при относительно высоких температурах. Такая особенность фрактальных систем может быть использована в специальных приборах и требует более внимательного изучения рассматриваемых свойств данных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kinetics of Aggregation and Gelation/Eds. F. Family, D.P. Landau. — Amsterdam: North-Holland 1984.
2. On Growth and Form/Eds. H.E. Stanley, N. Ostrowsky. — The Hague.: Martinus Nijhoff, 1985
3. Hermann H.J. // Phys. Rep. 1986. V. 136. P. 155.
4. Sander L.M.//Nature. 1988. V. 322. P. 789.
5. Смирнов Б.М.//УФН. 1986. Т. 149. С. 177.
6. Liu S.H.// Sol. State Phys. 1986. V. 39. P. 206.
7. Fractals in Physics/Eds. L. Pietronero, E. Tosatti. — Amsterdam: North-Holland, 1986.
8. Sander L.M., Cates M.E. // Science. 1986. V. 322. P. 789.
9. Jullien R., Botet R. Aggregation and Fractal Aggregates. — Singapore: World Scientific, 1987.
10. Meakin P.//Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. 1987. V. 13. P. 143.
- [11] Universalities in Condensed Matter/Eds. R. Jullien, L. Peliti, R. Rammal, N. Bocara. — Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1988.

12. Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics./Eds. D.P. Landau, K.K. Mon, H.B. Schuttler. — Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1988.
13. *Vicsek T.* Fractal Growth Phenomena. — Singapore: World Scientific, 1987.
14. *Smirnov B.M.*// Phys. Rep. 1990. V. 188. P. 1.
15. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. — М.: Наука, 1991.
16. *Forrest S.R., Witten T.A.* // J Phys. Ser. A. 1979. V. 12. P. L109.
17. *Granqvist C.G., Buhrman R.A.*// J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 2200.
18. *Niklasson G.A. et al.*//Bull. Am. Phys. Soc. 1983. V. 28. P. 528.
19. *Niklasson G.A., Yatsuya S., Granqvist C.G.*//Sol. State Commun. 1986. V. 59. P. 579.
20. *Niklasson G.A., Granqvist C.G.*//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 256.
- [21] *Niklasson G.A. et al.*// J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 259.
22. *Niklasson G.A., Torebring A., Larsson C., Granqvist C.C.*//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1735.
23. *Лушников А.А., Пахомов А.В., Черняева Г.Л.*// ДАН СССР. 1987. Т. 292. С. 86.
24. *Lushnikov A.A., Maksimenko V.V., Pakhotov A.V.*// 3. Aeosol. Sci. 1989. V. 20. P. 865.
25. *Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.В.*//УФН. 1982. Т. 138. С. 45.
26. *Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.В.*// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 2000; 1984. Т. 48. С. 1485; 1985. Т. 49. С. 1054.
27. *Hurd A.J., Schaefer D.W., Martin J.E.*//Phys. Rev. Ser. A. 1987. V. 35. P. 2361.
28. *Turkevich J., Stevenson P., Hitler J.*// J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 11. P. 55.
29. *Meakin P.*// Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 11.
30. *Kolb M., Botet R., Jullien R.*//Ibidem. V. 51. P. 1123.
- [31] *Kolb M., Jullien R.*// J. de Phys. 1984. Т. 45. P. L977.
32. *Jullien R., Kolb M.*// J. Phys. Ser. A. 1984. V. 17. P. L639.
33. *Jullien R., Kolb M., Botet R.*//Ibidem. P. L75.
34. *Brown W.D., Ball R.C.*//Ibidem. V. 18. P. L517.
35. *Weitz D., Oliveria M.*//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1433.
36. *Keefer K.D., Schaefer D. W.*//Ibidem. 1986. V. 56. P. 2376.
37. *Weitz D.A. et al.*//Ibidem. 1984. V. 53. P. 1651.
38. *Schaefer D.W. et al.* // Ibidem. V. 52. P. 2371.
39. *Schaefer D.W., Keefer K.D.*//Ibidem. V. 53. P. 1383.
40. *Weitz D.A. et al.*// Ibidem. 1985. V. 54. P. 1416.
- [41] *Aubert C., Cannell D.S.*//Ibidem. 1986. V. 56. P. 738.
42. *Dimon P. et al.*// Ibidem. V. 57. P. 595.
43. *Martin J.E.*// Phys. Rev. Ser. A. 1987. V. 36. P. 3415.
44. *Rouw P.W.* Adhesive Hard Sphere Dispersion. — Doctor dissertation. — Van't Hoff Labor., University of Utrecht, 1988.
45. *Wiltzius P.*//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 710.
46. *Lindsay H.M., Klein R., Weitz D.A. et al.*// Phys. Rev. Ser. A. 1988. V. 38. P. 2614.
47. *Bolle G., Cametti C., Codastefano P., Tartaglia P.*//Ibidem. 1987. V. 35. P. 837.
48. *Cametti C., Codastefano P., Tartaglia P.*//Ibidem. V. 36. P. 4916.
49. *Wilcoxon J.P., Martin J.E., Schaefer D.W.*// Ibidem. 1989. V. 39. P. 2675.
50. *Martin J.E., Schaefer D.W., Hurd A.J.*//Ibidem. 1986. V. 33. P. 3540.
- [51] *Kantor Y., Witten T.A.*// 3. de Phys. 1984. Т. 45. P. L675.
52. Aerogels // Ed. J. Frieke. — Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1986.
53. *Смирное Б.М.*//УФН. 1987. Т. 152. С. 133.
54. *Фрике Й.* Аэрогели // В мире науки. 1988. № 8. С. 50; пер. с англ. // S c i . Amer. 1988. V. 288, No. 5.
55. *Poelz G.* // [52]. — P. 176.
56. *Kistler S.S.*// J. Phys. Chem. 1932. V. 34. P. 52; 1942. V. 46. P. 19.
57. *Kistler S.S., Cadwell A.G.*//Indust. Eng. Chem. 1934. V. 26. P. 658.
58. *Kistler S.S.*//J. Chem. Phys. 1935. V. 39. P. 79.
59. *Mulder C.A.M., van Lierop J.G.* // [52]. — P. 68.
60. *Broeckner F.J., Heckmann W., Fisher F. et al.*// Ibidem. — P. 176.
- [61] *Schaefer D.W., Keefer K.D.*//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2199.
62. *Vacher R., Woignier T., Pelous J., Courtens E.*//Phys. Lett. Ser. B. 1988. V. 37. P. 6500.
63. *Courtens E., Vacher R., Pelous J., Woignier T.*//Europhys. Lett. 1988. V. 6. P. 245.
64. *Vacher R., Courtens E., Coddens G., Pelous J., Woignier T.*// Phys. Lett. Ser. B. 1989. V. 39. P. 7384.

65. *Courtens E., Vacher R., Stall E.*//Physica. Ser. D. 1989. V. 38. P. 41.
66. *Vacher R., Courtens E., Coddens G., Heidemann A. et al.*//Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 1008.
67. *Freltoft T., Kjems J.K., Richter D.*//Ibidem. 1987. V. 59. P. 1212.
68. *Reichenauer G., Fricke J., Buchenau U.*//Europhys. Lett. 1989. V. 8. P. 415.
69. *Conrad H., Buchenau U., Schatzler R. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. 1990. V. 41. P. 2573.
70. *Schaefer D.W., Brinker C.J., Richter D. et al.*// Phys. Rev. Lett. 1990, V. 64. P. 2316.
- [71] *Freltoft T., Kjems J.K., Sinha S.K.*// Phys. Rev. Ser. B. 1986. V. 33. P. 269.
72. *Лушников А.А., Негин А., Пахомов А.В.*//Шаровая молния/Под ред. Б.М. Смирнова. — М.: ИВТАН СССР, 1990. — С. 11; *Chetn. Phys. Lett.* 1990. V. 175. P. 138.
73. *Александров В.Я., Бородин И.П., Киченко Е.В., Подмошенский И.В.*//ЖТФ. 1982. Т. 52. С. 818.
74. *Smirnov B.M.*//Trends in Physics. — Book of abstracts of 8 General Conference of European Physical Society/Ed. F. Pleiter. — Amsterdam: North-Holland, 1990. — P. 83.
75. *Смирнов Б.М.*//ТВТ. 1991. Т. 29. С. 418.
76. *Meakin P., Jullien R.*// J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 246.
77. *Meakin P.*// Ibidem. 1985. V. 83. P. 3645.
78. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов/Пер, с англ. — М.: ИЛ, 1960.
79. *Ферцигер Дж., Канер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах/Пер, с англ. — М.: ИЛ, 1976.
80. *Fricke J.* // [52]. — P. 2.
- [81] *Caps R., Fricke J.*//Ibidem. — P. 110.
82. *Buttner D., Fricke J.* Report EI2-0784-1. — Physikalisches Institut der Universitat Wurzburg, 1984.
83. *Nilsson O., Fransson A., Sandberg J.*//Aerogels/Ed. J. Fricke. — Berlin: Springer-Verlag, 1986. — P. 121.
84. *Rubin M., Lampert C.M.*//Solar Energy Mater. 1983. V. 7. P. 393.
85. *Buttner D., Hummer E., Fricke J.*// [52]. — P. 116.
86. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
87. *Smith I.W., Tyler R.J.*//Fuel. 1972. V. 51. P. 312.
88. *Smith I.W., Tyler R.J.*//Combust. Sci. and Technol. 1974. V. 9. P. 1974.
89. *Григорьев Г.Ю., Дорофеев С.Б., Смирнов Б.М.*//Хим. физ. 1984. Т. 3. С. 603.
90. *Григорьев Г.Ю., Дорофеев С.Б., Кувшинов Б.Н., Смирнов Б.М.*//Физика горения и взрыва. 1984. No 5. С. 3.
- [91] *Карапетьянци М.Х., Карапетьянци М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968.
92. Свойства неорганических соединений. — Справочник/А.И. Ефимов и др. — Л.: Химия, 1983.
93. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. — Л.: ОНТИ, 1934.
94. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
95. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1974.
96. *Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А.*// ДАН СССР, 1938. Т. 19. С. 693.
97. *Smirnov B.M.*//Phys. Rep. 1987. V. 152. P. 177.
98. *Смирнов Б.М.*//УФН. 1990. Т. 160. № 4. С. 1.
99. *Lecompte P. et al.* // Phys. Scripta. 1981. V. 23. P. 376.
100. *Poelz G., Riethmuller R.*//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 195. P. 491.
- [101] *Henning S., Svensson L.*//Phys. Scripta. 1981. V. 23. P. 697.
102. *Henning S. et al.* // Ibidem. P. 703.
103. *Henning S.*// [52]. — P. 38.