

Возникновение нестационарных явлений на пределе диффузионного горения ПММА связано, по-видимому, с тем известным обстоятельством [1], что при резком изменении внешних условий газовая зона горения быстро подстраивается под новые условия в отличие от прогретого слоя к-фазы. Поэтому можно ожидать, что при быстром и достаточно глубоком снижении концентрации кислорода в спутном потоке соответствующим образом снижается и скорость химической реакции в пламени, а скорость диффузии топлива с поверхности к-фазы уменьшается в гораздо меньшей степени. В результате возрастает проскок непрореагировавшего топлива через зону реакции, как это происходит на пределе горения перемешанных газов [2, 3]. Дальнейшее понижение температуры и уменьшение скорости реакции приводит к срыву горения — первоначально в передней кромке пламени, прилегающей к поверхности к-фазы, где, как известно [4], реализуются максимальная интенсивность тепло- и массопереноса и диффузионно-кинетический режим горения.

Можно предположить, что после локального срыва горения в передней кромке пламени над поверхностью к-фазы образуется горячая смесь кислорода и газообразного топлива, которая воспламеняется и процесс колебаний продолжается. Однако вследствие снижения температуры пламени (см. рис. 2) во время колебательного режима достигаются условия, при которых происходит полный срыв диффузионного пламени. Возрастание амплитуды локально возникающих колебаний пламени связано, возможно, с повышенной чувствительностью околопредельного пламени к различного рода возмущениям [5].

Полученные данные о характере колебательного режима горения качественно согласуются с результатами численного моделирования процесса потухания ламинарного диффузионного пламени условного топлива работы [6], где показано, что срыв горения должен сопровождаться возрастающими по амплитуде колебаниями температуры и концентрации реагентов в зоне реакции. Процесс потухания в расчетах имитировали «увеличением» поступления горючего в зону реакции.

*Поступила в редакцию 19/1 1984,
после доработки — 19/IV 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12, 498.
2. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 10, 1199.
3. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Докл. АН СССР, 1978, 242, 6, 1326.
4. Ю. А. Кустов, С. С. Рыбанин. ФГВ, 1970, 6, 1, 54.
5. J. S. T'ien. Comb. Sci. Technol., 1973, 7, 4, 185.
6. L. L. Kirkby, R. A. Schmitz. Comb. Flame, 1966, 10, 3, 205.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ В СОСТАВЕ СМЕСЕВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В. А. Бабук, В. П. Белов, В. В. Ходосов, Г. Г. Шелухин

(Ленинград)

Для металлизированных смесевых конденсированных систем (СКС) характерно наличие агломерации (слияния) частиц металла на поверхности горения [1]. Агломерация оказывает решающее влияние на эффективность использования металлизированных СКС в качестве топлива в тепловых машинах, поскольку размер частиц определяет время их сгорания. Несмотря на то, что данное явление установлено более 20 лет назад, непротиворечивая модель агломерации, позволяющая прогнозировать размер агломератов при изменении в широких пределах параметров СКС и условий их горения, отсутствует. Предлагаемая работа по-

священа экспериментальному исследованию агломерации при горении алюминизированных СКС.

Исследование включало отбор с последующим анализом частиц металла над поверхностью горения, изучение структуры СКС и условий удержания частиц металла на поверхности горения. Эксперименты проводили в диапазоне давлений 0,1—7,0 МПа при использовании конденсированных систем на основе перхлората аммония (ПХА) с содержанием алюминия от 10 до 26%. Данные о дисперсности ПХА и алюминия приведены в таблице.

Частицы отбирали по методике [2] в условиях, когда направление оттока продуктов сгорания от поверхности СКС было противоположно вектору ускорения свободного падения. Для определения представительности отбора до экспериментов взвешивали образцы СКС, отобраные частицы, а также остатки, образующиеся после обработки частиц кислотой. Установлено, что в экспериментах отбирается не менее 70—80% (по массе) частиц алюминия, поставленных за время горения образцов в газовую фазу. Отбираемые частицы сплошные и имеют сферическую форму. По результатам дисперсионного анализа частиц в соответствии с методикой, используемой в [3], определяли численные и массовые функции распределения, которые представляют собой вероятность пребывания частиц в диапазоне размеров $\Delta\delta(\delta)$. Для наглядности экспериментальных результатов гистограммы распределений сглаживались. В качестве параметра, характеризующего дисперсность полидисперсной взвеси частиц, принят среднемассовый размер δ_{43} . Отсутствие искажения размеров агломератов при отборе подтверждено определением размера агломератов с помощью кино съемки в собственном свете при давлениях, близких к атмосферному [2].

Структуры конденсированных систем изучали с целью нахождения размеров ячеек (карманов) связующего, ограниченных частицами дисперсного окислителя (ПХА). Принималось, что в их формировании участвуют только частицы ПХА, соизмеримые по своим размерам. Размеры карманов определяли фотографированием плоских шлифов СКС и анализом фотографий планиметрическим способом [4]. Для количественной оценки размера введено понятие эффективного диаметра, равного диаметру сферы, имеющей объем кармана. Проведенное исследование позволило получить функции распределения карманов по размерам для каждого изучаемого состава и с их помощью — функции распределения по размерам агломератов, образующихся по карманному механизму. Данный механизм, использованный в [5] для создания модели агломерации, предполагает, что все частицы металла, находящиеся в пределах кармана, сливаются в одну частицу, покидающую поверхность горения после его выработки. В несколько измененном виде данный механизм рассматривается в работе [6]. Значения δ_{43}^k для исследованных составов приведены в таблице.

Согласно работе [2], на поверхности СКС могут находиться горячие частицы металла. Этот факт дал основание предположить наличие на поверхности горения каркасного слоя, состоящего из термостойких продуктов неполного разложения связующего. Каркас должен оказывать значительное влияние на агломерацию. Для изучения каркаса проведено специальное исследование, методика которого заключалась в следующем. Из конденсированных систем готовили диски диаметром 20 и толщиной 5 мм и их цилиндрическую поверхность бронировали эпоксидной смолой.

Номер состава	Массовое содержание алюминия, %	δ_{43}^i	$\delta_{43}^{ПХА}$	δ_{43}^k
1	18	20	250	245
2	24	20	270	365
3	24	11	275	314
4	26	20	340	430

Примечание. δ_{43}^i , $\delta_{43}^{ПХА}$, δ_{43}^k — среднемассовый размер частиц исходного порошка алюминия, ПХА и агломератов, образующихся по карманному механизму, мкм.

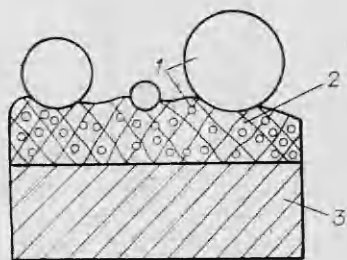
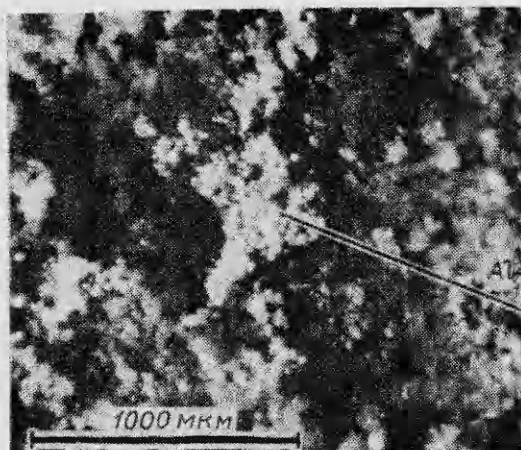


Рис. 1. Общий вид остатка на подложке.

1 — частицы Al; 2 — углеродистые частицы; 3 — подложка.

Рис. 2. Нижняя часть каркасного слоя.



Бронированной поверхностью диска поджимались к плоской подложке так, что нижняя поверхность СКС находилась с подложкой в хорошем контакте. Сжигание происходило в установке постоянного давления [2] в атмосфере инертного газа. При наличии каркаса, в случае удовлетворительной адгезии его элементов к подложке, он должен после сгорания СКС оставаться на ней.

Результаты экспериментов показали, что на подложке после горения образуются остатки, включающие углеродистые элементы, частицы металла и окиси. Эти остатки подвергали всестороннему изучению, которое позволило выявить их структуру и состав. Срез получающихся на подложке остатков схематично показан на рис. 1. Непосредственно к поверхности подложки примыкает слой, насыщенный высокодисперсными частицами металла, скрепленными с углеродистыми элементами. На поверхности слоя находятся частицы металла с размерами, близкими к размерам агломератов, образующихся при горении данного состава. Этот слой был идентифицирован как каркасный, существование которого прогнозировалось. Просто каркасом будем называть совокупность продуктов неполной газификации связующего, находящихся на поверхности горения. Средняя толщина каркасного слоя при давлении $\sim 4,0$ МПа составляет ~ 100 мкм. С ростом давления его толщина имеет тенденцию к уменьшению. Каркасный слой в основном состоит из металла, массовое содержание которого составляет 60—80%. В нижней части слоя находятся сферические частицы с размерами, близкими к размеру исходных частиц металла. Они располагаются достаточно плотно по отношению друг к другу, образуя скопления, между которыми имеются пустые места (рис. 2), занятые ранее кристаллами ПХА. По высоте каркаса возможно некоторое увеличение размера частиц металла. Агломераты, находящиеся на верхней поверхности каркасного слоя, удерживаются за счет связей с его элементами. Характерно, что эти связи имеют место не только с углеродистыми элементами каркаса, но и за счет образования «мостиков» с частицами металла, наполняющими каркас.

При приближении поверхности горения к подложке вследствие отвода тепла из зоны горения возможно уменьшение скорости горения СКС и искажение параметров каркасного слоя. Поскольку характер теплообмена зависит от свойств материала подложки, для проверки степени искажения проведены эксперименты с использованием неразрушающихся материалов: меди и кварцевого стекла, существенно отличающихся по теплофизическим характеристикам. Результаты экспериментов свидетельствуют о незначительном влиянии материала подложки, а следовательно, и процесса теплообмена на параметры каркасного слоя.

Анализ экспериментальных данных по дисперсности агломератов свидетельствует об отсутствии единого механизма агломерации. На рис. 3, а приведены зависимости среднемассового размера агломера-

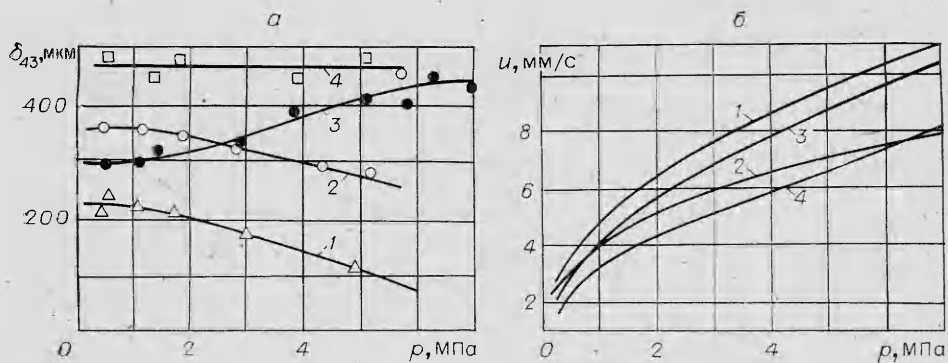


Рис. 3. Зависимость среднemasового размера (а) и скорости горения (б) от давления (номер кривой соответствует номеру состава по таблице).

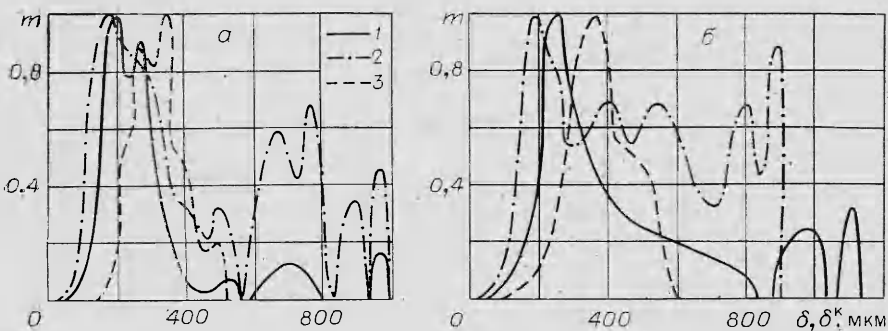


Рис. 4. Зависимость массовых функций распределения для составов 3 и 4.

p , МПа: а) 1 — 0,66, 2 — 6,3, б) 1 — 0,5, 2 — 3,7; 3 — $m = f(\delta^k)$.

тов от давления для исследованных составов. Характер зависимостей $\delta_{43} = f(p)$ для составов 1 и 2 близок между собой. При низких давлениях (до 1,0—1,5 МПа) δ_{43} практически не зависит от p , а затем уменьшается с его ростом. Величина δ_{43} изменяется примерно обратно пропорционально скорости горения СКС (см. рис. 3, б). На участке $\delta_{43}(p) \sim \text{const}$ значения δ_{43} близки к соответствующим δ_{43}^k (см. таблицу). При низких давлениях для составов 2 и 1 имеет место соответствие не только величин δ_{43} и δ_{43}^k , но и характера массовых функций распределения по размерам для отобранных частиц ($m = f(\delta)$) и частиц, образующихся по карманному механизму ($m = f(\delta^k)$). Функции $m = f(\delta)$ — одномодальные, и по мере уменьшения δ_{43} с ростом давления происходит смещение координаты моды в сторону меньших размеров.

Для состава 3 при $p \leq 1,5$ МПа величина δ_{43} также мало меняется, а при более высоких давлениях она возрастает (см. рис. 3, а). Начиная с $p \approx 5,5$ МПа темп роста δ_{43} уменьшается. При низких давлениях величины δ_{43} и δ_{43}^k отличаются более существенно, чем для составов 1 и 2, отсутствует и соответствие функций $m = f(\delta)$ и $m = f(\delta^k)$ (рис. 4, а). На функциях $m = f(\delta)$ в области размеров, превышающих максимальные величины δ^k , появляются дополнительные моды. Отличие между зависимостями $m = f(\delta)$ и $m = f(\delta^k)$, δ_{43} и δ_{43}^k становится более существенным по мере увеличения давления. Для состава 4 в исследованном диапазоне давлений величина δ_{43} практически не зависит от p и близка к δ_{43}^k (см. рис. 3, а), а функции $m = f(\delta)$ и $m = f(\delta^k)$ существенно отличаются между собой (см. рис. 4, б). Функции $m = f(\delta)$ — полимодальные, одна из мод имеет координату меньше значения δ_{43}^k , а другие больше.

Полученные результаты позволяют сделать вывод об особенностях агломерации частиц алюминия при горении в составе СКС. Можно вы-

делить три основных механизма агломерации, имеющих место при горении исследованных составов. Эти механизмы условно назовем карманный, докарманный и межкарманный. Об основных признаках карманного механизма говорилось выше. Межкарманный наблюдается, когда сливаются частицы, принадлежащие различным карманам, а докарманный — при условии образования в пределах кармана больше одной частицы.

Критерий реализации карманного механизма агломерации — независимость параметров функции распределения по размерам от давления и их близость соответствующим параметрам $m = f(\delta^n)$. Данный механизм определяет агломерацию при низких давлениях для составов 1 и 2. При некоторых значениях p с ростом давления уменьшается δ_{43} , определяющим становится докарманный механизм. Для состава 3 при низких давлениях функции $m = f(\delta)$ — полимодальные. Первая мода, координата которой меньше δ_{43}^R , по-видимому, определяется докарманным, а остальные — карманным и межкарманным механизмами. С ростом p значительно возрастает доля частиц, образующихся по межкарманному механизму, и это приводит к увеличению δ_{43} . Отсутствие зависимости $\delta_{43}(p)$, близость δ_{43} к δ_{43}^R , казалось бы, свидетельствуют о реализации для состава 4 карманного механизма агломерации. Однако анализ функций $m = f(\delta)$ и $m = f(\delta^n)$ не подтверждает этого вывода. Соответствие значений δ_{43} и δ_{43}^R формальное, и для данного состава, как и для состава 3, можно говорить о значительном влиянии на дисперсность агломератов докарманного и межкарманного механизмов.

Отсутствие влияния p на величину δ_{43} , по-видимому, связано с различным характером зависимости агломерации частиц от p по указанным механизмам. Рост p приводит к интенсификации межкарманного слияния частиц, а также к увеличению доли и уменьшению размера частиц, образующихся по докарманному механизму. Давление при каждом из рассмотренных механизмов оказывает различное влияние на дисперсность агломератов, несмотря на рост скорости горения СКС при увеличении p (см. рис. 3, б). Таким образом, вывод о снижении размера агломератов при увеличении скорости горения СКС [1] не универсален. В зависимости от механизма агломерации величина δ_{43} с ростом давления может оставаться постоянной, уменьшаться или увеличиваться.

Полученные экспериментальные данные позволяют представить следующую картину поведения частиц до момента начала их движения в газовой фазе. После газификации связующего, окружающего частицы металла, часть из них вследствие адгезии к продуктам неполной газификации связующего и к другим частицам оказывается связанной с каркасом. Отдельные частицы могут покидать поверхность горения, не задерживаясь в каркасе. Частицы металла в каркасе обладают некоторой свободой перемещения. В случае воспламенения или полного механического разрушения исходной окисной пленки происходит слияние частиц. В верхней части каркаса основная масса частиц воспламеняется и сливается [2]. Адгезионная сила, удерживающая частицы на верхней поверхности каркасного слоя, в значительной мере определяется его параметрами (соотношением между углеродистыми элементами и частицами металла, характеристиками их поверхности, геометрическими размерами).

Возможность реализации различных механизмов агломерации определяется соотношением между силой, удерживающей частицу на каркасном слое $F_{уд}$, и силой, отрывающей частицу от него $F_{отр}$. При $F_{отр} \geq F_{уд}$ до выгорания кармана реализуется докарманный механизм. В противном случае могут иметь место карманный и межкарманный механизмы. Основные силы, действующие на частицу в каркасе, — адгезионная $F_{адг}$, аэродинамическая $F_{аэр}$ и массовая F_m . При малых размерах частиц (меньше 500 мкм) F_m мала и можно считать, что $F_{уд} \approx F_{адг}$ и $F_{отр} \approx F_{аэр}$. С ростом размера частиц F_m может увеличиваться как $F_{уд}$, так и $F_{отр}$ в

зависимости от направления оттока продуктов сгорания от поверхности СКС.

После выработки кармана вследствие появления новых кристаллов ПХА величина $F_{адг} - F_{аэп}$ резко уменьшается, и это способствует осуществлению карманного механизма. Если и после выработки кармана частица удерживается на элементах каркасного слоя, то появляется возможность слияния частиц, принадлежащих различным карманам.

Давления и состав СКС влияют на величины $F_{адг}$ и $F_{аэп}$. С ростом p происходит уменьшение $F_{аэп}$ и $F_{адг}$, причем воздействие давления на $F_{адг}$ определяется его влиянием на параметры каркасного слоя. Экспериментальные результаты дают основание предположить, что уменьшение $F_{адг}$ и $F_{аэп}$ с увеличением давления для частиц, принадлежащих различным карманам, неодинаково. В меньших карманах падение $F_{адг}$ в сравнении с $F_{аэп}$ больше. Индивидуальные свойства СКС (скорость горения, дисперсность и содержание ПХА и исходного порошка алюминия, вид связующего) определяют темп уменьшения $F_{адг}$ и $F_{аэп}$ с ростом давления.

При $p \sim 0,1$ МПа, по-видимому, существуют условия, благоприятствующие реализации карманного механизма агломерации. С ростом p в случае составов 1, 2 для частиц, принадлежащих различным карманам, происходит более существенное уменьшение $F_{адг}$ по сравнению с $F_{аэп}$, и это приводит к реализации докарманного механизма и падению величины δ_{43} . Можно предположить, что при увеличении p в случае состава 3 для наиболее крупных карманов уменьшение $F_{адг}$ не компенсирует падение $F_{аэп}$. Это обеспечивает протекание межкарманного механизма агломерации. С давлением возрастает число карманов, в пределах которых происходит образование частиц по данному механизму. Активному протеканию межкарманного слияния способствует образование достаточно крупных частиц, масса которых увеличивает $F_{уд}$. Для малых карманов осуществляется докарманый механизм, однако межкарманый преобладает, и это приводит к увеличению δ_{43} вместе с давлением. В составе 4 происходят явления, аналогичные рассмотренным для состава 3. Отличие заключается во взаимно компенсирующем влиянии докарманного и межкарманного механизмов на размер агломератов, что находит свое отражение в постоянстве δ_{43} .

В реальных условиях горения СКС всегда имеются частицы, образующиеся по одному из указанных выше механизмов. Однако, как свидетельствуют результаты исследования, в определенных условиях можно выделить механизмы, которые являются определяющими для размера агломератов.

Таким образом, проведенное исследование позволило уточнить условия удержания частиц металла на поверхности горения СКС и впервые установить наличие трех основных механизмов агломерации при горении алюминизированных СКС. Дальнейшее исследование должно быть направлено на определение границ реализации различных механизмов агломерации.

Поступила в редакцию 18/IV 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Ц. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
2. В. А. Бабук, В. П. Белов, Г. Г. Шелухин. ФГВ, 1981, 17, 3, 26.
3. Л. П. Бахир, Г. И. Левашенко. ФГВ, 1973, 9, 6, 842.
4. С. А. Салтыков. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970.
5. В. Г. Григорьев, К. И. Куценогий, В. Е. Зарко. ФГВ, 1981, 17, 4, 3.
6. N. S. Cohen. AIAA Paper, N 1585, 1981.