

ЭВОЛЮЦИЯ 100-МИКРОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ АГЛОМЕРАТОВ И ИЗНАЧАЛЬНО СПЛОШНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАМЕНИ МОДЕЛЬНОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА. II. РЕЗУЛЬТАТЫ

О. Г. Глотов, В. А. Жуков

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, glotov@kinetics.nsc.ru

Методом гашения/отбора исследована эволюция монодисперсных 100-микронных алюминиевых агломератов и сплошных частиц в пламени продуктов горения смесового топлива при давлениях $0.7 \div 8$ МПа. Время пребывания частиц в пламени варьировалось в диапазоне $6 \div 170$ мс, тогда как расчетное время их горения ≈ 25 мс. Эволюция горячей частицы связана с расходом металлического алюминия и накоплением оксида в форме колпачка, который после полного выгорания алюминия трансформируется в финальную сферическую частицу оксида. Измерена плотность финальных частиц оксида. Определено соотношение диаметров и масс начальной частицы металла и финальной оксидной частицы. Путем сравнения начального количества частиц металла и финальных частиц оксида получены данные о фрагментации частиц при горении. Существенных различий в исследованных характеристиках горения агломератов и сплошных частиц размером 100 мкм не выявлено. Установлено, что чем меньше размер горячей частицы, тем меньше оксида накапливается на частице и тем больше его уносится в виде оксидного дыма. Для 100-микронных частиц доля накопленного оксида составляет ≈ 0.1 от всей массы образованного оксида.

Ключевые слова: частица алюминия, агломерат, горение, эволюция, фрагментация, оксидный колпачок, финальная частица оксида, плотность частицы.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] описаны условия проведения экспериментов и процедуры обработки результатов. В настоящей статье представлены экспериментальные данные об изменении морфологии, количества, размера, плотности и массы сферических монодисперсных 100-микронных агломератов и сплошных алюминиевых частиц в процессе их эволюции от начального состояния до финальной частицы оксида в высокотемпературной окислительной среде продуктов горения модельного смесового топлива. Предварительные результаты были опубликованы в [2], здесь же приведены окончательные результаты, полученные после завершения трудоемкой процедуры определения плотности частиц и статистической обработки. Закономерности эволюции исследованы посредством сопоставления начальных параметров совокупности частиц и параметров совокупности отобранных частиц после их пребывания в окислительной среде в течение известного времени, вариацию которого осуществляли путем изменения давления и длины охранной трубки. Длина труб-

ки задает расстояние от поверхности топлива до местоположения «замораживания» частиц путем смешения продуктов горения с потоком инертного газа.

МОРФОЛОГИЯ, РАЗМЕР И КОЛИЧЕСТВО ОТОБРАННЫХ ЧАСТИЦ

Отобранные частицы визуально исследовали под микроскопом и относили к одному из трех морфологических типов (рис. 1).

При «замораживании» горящих частиц в экспериментах без охранной трубки большинство отобранных частиц выглядят как обычные металлические агломераты, отбираемые в экспериментах с алюминизированными топливами. Поверхность частиц может быть гладкой с металлическим блеском, или шероховатой, или как бы остеклованной (по-видимому, покрытой слоем прозрачного оксида). Явно выраженный оксидный колпачок отсутствует. Частицы такого типа условно называем металлом (рис. 1, а).

При повышении давления и увеличении длины охранной трубки (т. е. в условиях, способствующих выгоранию металла) в совокупности отобранных частиц наблюдаются части-

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проекты № 2358 и 3305).

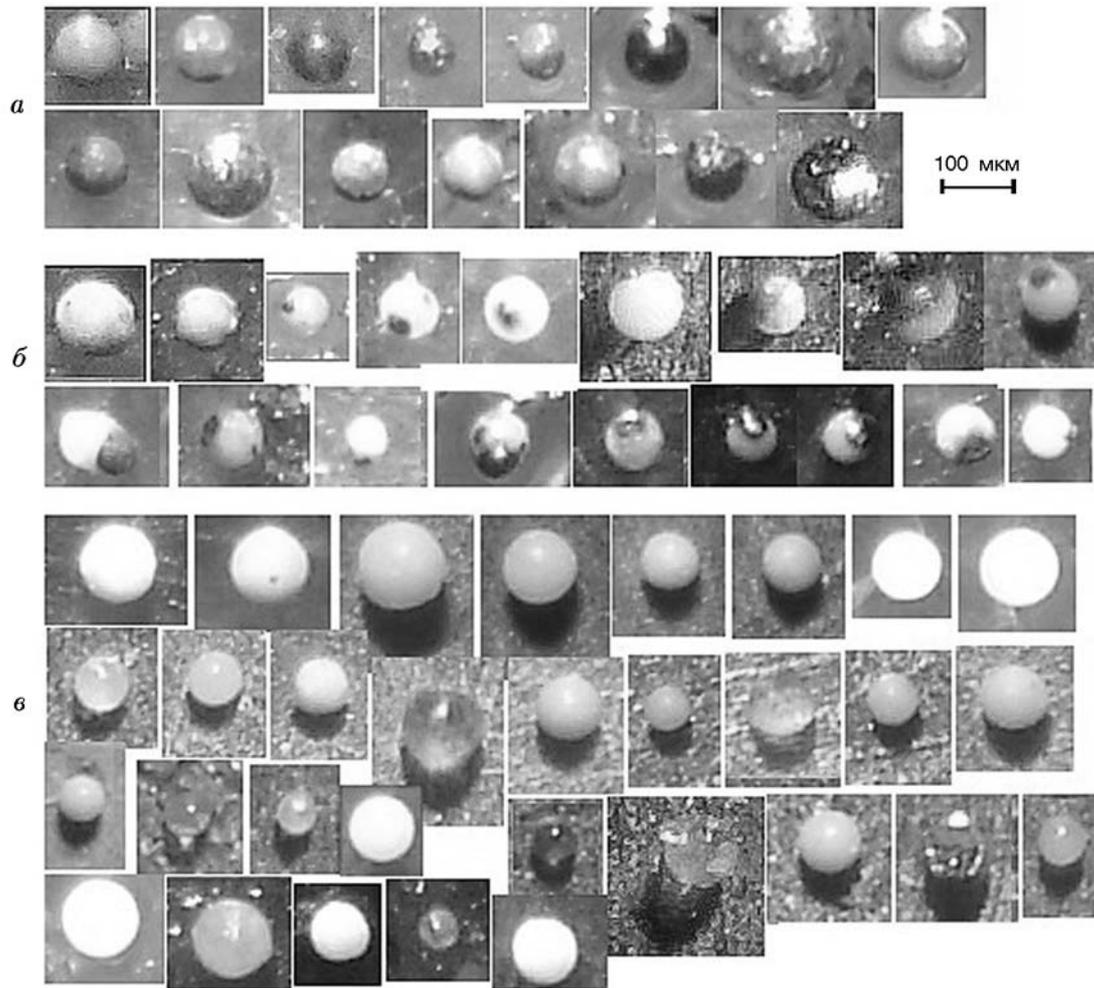


Рис. 1. Основные морфологические типы отобранных частиц:
a — металлические, *б* — комбинированные, *в* — оксидные

цы, называемые комбинированными (рис. 1, *б*). У частиц этого типа отчетливо виден оксидный колпачок, размер которого варьируется в широких пределах — от сравнительно небольшого до покрывающего почти всю поверхность частицы. Изредка встречаются оксидные частицы с вкраплением металла.

Наконец, после полного выгорания металла частица превращается в финальную оксидную частицу (рис. 1, *в*). Эти частицы обычно молочно-белого цвета, но могут быть и перламутровыми, светло-серыми, розоватыми, прозрачными, полупрозрачными. По мере возможности фиксировали количество частиц оксида того или иного цвета (белый, серый, прозрачный) и определяли плотность каждого типа в отдельности.

Рис. 2 демонстрирует количественные изменения в морфологии совокупности отобранных частиц в зависимости от условий эксперимента — давления p и длины охранной трубки L . Осредненные по нескольким опытам данные о количестве частиц каждого типа представлены в безразмерной форме в виде столбиков высотой N/N_0 , где N — количество отобранных частиц, N_0 — начальное число частиц в образце. Первый столбик (одинаковый на всех графиках) — начальное безразмерное число частиц $N/N_0 = 1$, все частицы до опыта — металл. Второй столбик соответствует опытам без охранной трубки, третий — опытам с трубкой длиной $L = 18$ см. Общая высота столбика показывает суммарное относительное количество собранных частиц всех ти-

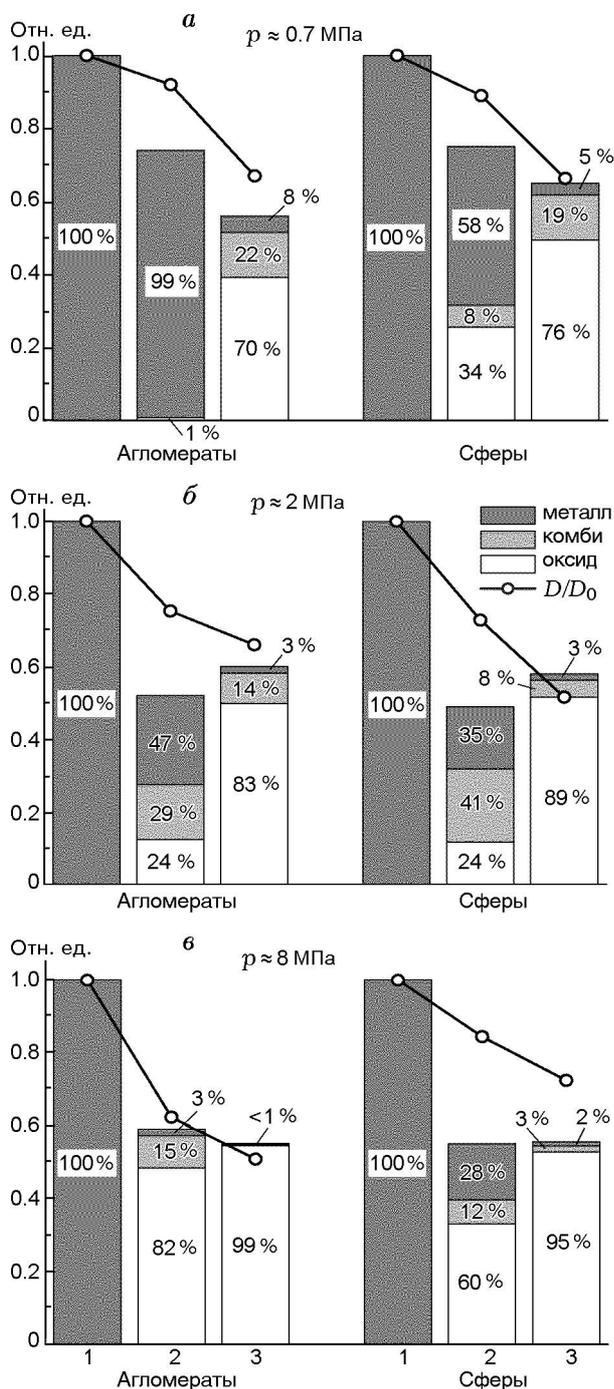


Рис. 2. Изменение относительного размера (точки, соединенные отрезками), количества и морфологии частиц совокупности частиц в процессе выгорания при различных давлениях:

темно-серый столбик — металлические частицы, светло-серый — комбинированные, белый — оксид; столбик и/или точка 1 — начальные частицы, 2 — опыты без трубки, 3 — опыты с трубкой, $L = 18$ см

пов. Внутри столбиков имеются три области, соответствующие металлическим, комбинированным и оксидным частицам. Относительный размер каждой области отражает числовую долю частиц того или иного типа среди отобранных частиц.

Хотя частицы в каждом опыте были монодисперсными, средний размер частиц несколько изменялся от опыта к опыту. Поэтому целесообразно рассматривать эволюцию безразмерного размера, определяемого как D/D_0 , где D — среднеарифметический диаметр для совокупности всех отобранных частиц независимо от морфологического типа, D_0 — среднеарифметический диаметр для начальной совокупности частиц. Соответствующие графики представлены на рис. 2. При их построении результаты, полученные в опытах, проведенных в близких условиях, были осреднены со статистическим весом, пропорциональным количеству измеренных в данном опыте частиц. Первая точка ($D/D_0 = 1$) одинакова на всех графиках рис. 2, а–в и соответствует начальному размеру частиц до опыта. Вторая соответствует опытам без охранной трубки, третья — опытам с трубкой длиной $L = 18$ см.

Таким образом, на рис. 2 в компактном виде представлена информация об изменении морфологии, количества и размера совокупности частиц в процессе выгорания. Анализ этих данных показал следующее.

Размер отобранных частиц всегда меньше начального. В экспериментах с гашением частиц (т. е. при низком давлении без охранной трубки) размер частиц составляет ≈ 0.9 от начального. Увеличение длины охранной трубки ($L = 0 \div 18$ см) во всех опытах приводит к дальнейшему уменьшению размера отобранных частиц. Наименьшее значение ($D/D_0 \approx 0.5$) реализуется в опытах с агломератами при высоком давлении с трубкой длиной $L = 18$ см. Очевидно, уменьшение размера связано в первую очередь с выгоранием частиц. В дальнейшем будет показано, что при длительном пребывании в горячих продуктах частицы компактируются, т. е. уменьшение размера также обусловлено увеличением плотности частиц.

При увеличении длины охранной трубки ($L = 0 \div 18$ см) морфология совокупности частиц изменяется: доля металлических частиц убывает, а доля комбинированных и оксидных частиц возрастает. В предельном случае ($p \approx 8$ МПа, $L = 18$ см) практически все частицы

превращаются в оксидные сферы, а металлические или комбинированные частицы присутствуют в штучном количестве. Данные по морфологии и размеру частиц позволяют на качественном уровне сравнить выгорание алюминиевых частиц и агломератов. Оказалось, что при $p \approx 0.7$ и ≈ 2 МПа и сопоставимых временах пребывания алюминий «опережает» агломераты по относительному уменьшению размера и по преобразованию в финальный оксид. Напротив, при $p \approx 8$ МПа и прочих равных условиях «опережают» агломераты. Надо оговориться, что мы фактически не оцениваем динамику, т. е. скорость выгорания, а лишь наблюдаем состояние совокупности частиц в некоторый момент времени, соответствующий времени пребывания частиц в пламени. Поэтому более полное превращение металла, регистрируемое по количеству финальных оксидных частиц, может быть обусловлено процессами гетерогенного предпламенного окисления. Ниже будет проведена оценка, которая показывает, что только что образованные агломераты могут содержать до 18 % оксида. В любом случае, представленные данные указывают на различия в процессе превращения алюминия и агломератов в частицы оксида.

Рассмотрим данные об относительном количестве отобранных и заложенных частиц N/N_0 в зависимости от времени пребывания частиц в пламени t_{res} (рис. 3). Величина доверительного интервала Δ оценена с помощью

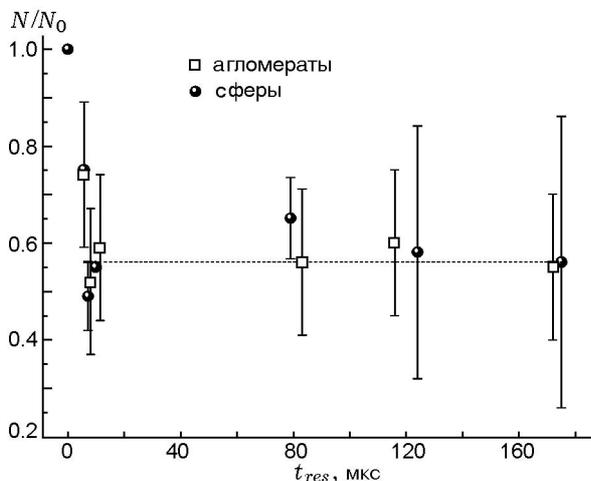


Рис. 3. Зависимость отношения числа отобранных частиц к числу частиц, заложенных в образец, от времени пребывания частиц в пламени

теста на воспроизводимость [3, с. 89] при значении доверительной вероятности 68 %. Как видно на рис. 3, отношение N/N_0 имеет довольно большой разброс значений, который возрастает при увеличении времени пребывания частиц. При $t_{res} \approx 6$ мс значения N/N_0 для агломератов и алюминиевых частиц близки и составляют около 0.75 (причем в дублирующем эксперименте с алюминиевыми частицами это значение в точности воспроизвелось, так что $\Delta = 0$). При больших временах значения N/N_0 для алюминия и агломератов в пределах погрешности практически одинаковы: в среднем 0.57 ± 0.03 и 0.56 ± 0.01 соответственно (это значение показано на рис. 3 пунктирной горизонтальной линией).

Сравним полученные данные с литературными. Авторы [4] методами фото- и видеосъемки исследовали поведение агломератов диаметром $25 \div 275$ мкм при горении топлива Alliant #1 (состав: 20 % 15-микронного алюминия, 46 % смеси окислителей ПХА + нитрат аммония, связующее НТРВ) и определили, что при атмосферном давлении в воздухе $15 \div 20$ % агломератов взрываются (в наших обозначениях $N/N_0 = 0.8 \div 0.85$). Однако при горении топлива при $p = 0.13 \div 2.2$ МПа фрагментация не наблюдалась [4, с. 104].

В монографии [5] указано, что фрагментация отчетливо проявляется при горении алюминизированных топлив на воздухе при $p = 1$ атм, однако происходит только тогда, когда частицы покидают высокотемпературную зону пламени и попадают в холодную атмосферу или в область более низкой температуры. В модельном ракетном двигателе или в установке полузаткнутого объема, т. е. в условиях, когда движение и горение частицы происходят в потоке практически постоянной температуры, дробление частиц наблюдается весьма редко. По мере повышения давления вероятность фрагментации снижается, и при $p = 2 \div 5$ МПа фрагментация уже отсутствует. В то же время авторы [5] не исключают полностью эффекта дробления частиц при повышении давления в установках постоянного давления.

Сравнение показывает, что данные наших экспериментов без охранной трубки ($p \approx 0.7$ МПа), в которых $t_{res} \approx 6$ мс и $N/N_0 = 0.75$ (см. рис. 3), хорошо согласуются с результатами [4], полученными в близких условиях. В иных условиях (при больших значениях t_{res}) количество отобранных частиц существенно

меньше количества исходных частиц ($N/N_0 \approx 0.6$), что не соответствует данным других авторов о снижении фрагментации при повышении давления. Повышенную фрагментацию частиц в наших экспериментах мы связываем с их замораживанием холодным инертным газом. Однако в экспериментах [6] с агломератами размером 340 и 470 мкм фрагментация не наблюдалась (число исходных и отобранных частиц совпадало, $N_0 = N$), несмотря на аналогичную постановку экспериментов с гашением частиц в азоте. Это указывает на важную роль размера частиц: мелкие частицы более склонны к фрагментации. В то же время, влияние размера может быть опосредованно связано с тем, что меньшие частицы за один и тот же промежуток времени достигают большей глубины превращения, чем крупные. Предположительно, необходимыми (но не достаточными) условиями фрагментации являются: большая степень выгорания и, как следствие, наличие развитой оксидной оболочки; охлаждение частицы, когда оксидная оболочка затвердевает раньше металла. Охлаждение может иметь место при замедлении реакции, когда «запас» металлического алюминия в частице подходит к концу, либо может быть следствием изменения условий теплообмена с окружающим газом. Поскольку мелкие частицы быстрее выгорают и быстрее остывают, реализация указанных условий для них более вероятна. Исчерпывающее объяснение фрагментации дать пока невозможно вследствие скудности количественной информации. В частности, отсутствует информация о влиянии размера частиц, которое может быть существенным. Представленные данные о соотношении числа заложенных и отобранных частиц фактически характеризуют возможность образования крупных частиц — остатков горения в конкретных условиях проведенных экспериментов и позволяют сделать следующие выводы: (1) характеристики фрагментации для агломератов и алюминиевых частиц в исследованном диапазоне условий практически одинаковы; (2) частицы диаметром ≈ 100 мкм более склонны к фрагментации, чем частицы диаметром 340 и 470 мкм.

ПЛОТНОСТЬ ОТОБРАННЫХ ЧАСТИЦ

По возможности, плотность определяли для каждого морфологического типа частиц — металлических, комбинированных и оксидных (ρ_{me} , ρ_{comb} , ρ_{ox}). В табл. 1 представлены

осредненные значения плотностей этих частиц без учета условий горения. Дополнительно указаны количество измеренных частиц n и их среднеарифметический диаметр D_n в выборке. Плотности вычислены как средние из средних значений в отдельных сериях, взятых со статистическими весами, пропорциональными количеству измеренных частиц. Следует сразу отметить, что данные табл. 1 относятся к «замороженным» частицам, при этом вопрос о соответствии плотностей частиц в полете и холодных частиц остается открытым.

Как видно из табл. 1, для средних значений плотности имеют место неравенства $\rho_{me} < \rho_{comb} < \rho_{ox}$. Аналогичные соотношения значений плотности наблюдали и в отдельных опытах, когда было возможно статистически достоверно сравнить плотности частиц разных типов. Кроме того, было замечено, что плотность прозрачных частиц оксида выше плотности серых частиц оксида, а плотность серых выше плотности белых частиц. Для плотности расплавленного алюминия известна эмпирическая зависимость $\rho_{Al} = 2.37 - 0.00028(T - 933)$, где ρ_{Al} дано в $г/см^3$, T — температура в диапазоне $933 \div 1217$ К [7]. Считая, что алюминий при горении кипит, экстраполируем данную зависимость до температуры 2766 К (температура кипения алюминия при 1 атм) и получим $\rho_{Al} = 1.86$ $г/см^3$. Эта грубая оценка показывает, что плотность горящего алю-

Таблица 1
Средние значения плотности отобранных частиц различных морфологических типов, образованных при горении агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц

Горящие частицы	ρ , $г/см^3$	n , шт.	D_n , мкм
Продукты: металлические частицы			
Агломераты	1.88 ± 0.19	45	88 ± 5
Сферы	2.33 ± 0.24	81	84 ± 3
Продукты: комбинированные частицы			
Агломераты	2.17 ± 0.10	84	90 ± 5
Сферы	2.32 ± 0.11	118	84 ± 4
Продукты: частицы оксида			
Агломераты	2.69 ± 0.17	535	79 ± 4
Сферы	2.66 ± 0.12	907	83 ± 4

миния существенно ниже обычной (2.7 г/см^3) при комнатной температуре. Снижение плотности частиц ρ_{me} на ранней стадии горения, по-видимому, можно объяснить наличием газовых микровключений. Отметим, что даже при давлении $p \approx 8 \text{ МПа}$ на поверхности некоторых частиц изредка наблюдали образования, по внешнему виду напоминающие пузыри, и плотность таких частиц была ниже средней при тех же условиях.

В процессе горения на частице накапливается оксид в форме колпачка. Плотность оксида больше плотности алюминия, поэтому плотность комбинированных частиц находится в интервале между ρ_{me} и ρ_{ox} . Оксид, накапливаемый на частице в процессе горения, по-видимому, первоначально пористый. Ниже будет показано, что плотность финальных частиц оксида возрастает при увеличении времени пребывания в высокотемпературной среде продуктов горения. От чего зависит окраска оксида — пока неясно. Можно предположить, что белый оксид образован путем накопления в процессе горения, а серый унаследован частицей со стадии гетерогенного окисления, поскольку плотность частиц серого оксида обычно превышала плотность частиц белого оксида. Оксидные частицы других цветов, например розовые, по плотности близки к белым.

Наибольший интерес представляет плотность финальных частиц оксида. Эта величина необходима для расчетов внутрикамерных процессов в ракетном двигателе, процессов эволюции выхлопного облака продуктов горения в атмосфере и др. Кроме того, плотность частиц финального оксида связана с механизмом горения и характеризует сам процесс горения. Известно, что плотность финальных частиц оксида зависит от состава и давления среды горения, размера частиц и других факторов [8, 9]. Например, плотность частиц оксида, образованных при горении 350-микронных частиц алюминия в среде $0.2\text{O}_2 + 0.8\text{N}_2$ при давлениях $p = 0.5 \div 4 \text{ МПа}$ составляет $2.1 \div 2.6 \text{ г/см}^3$ [9].

На рис. 4 представлена зависимость средней плотности оксидных частиц от времени их пребывания в горячих газообразных продуктах горения топлива. Все точки на рисунке хорошо обоснованы статистически, так как получены осреднением от 70 до 281 экспериментально определенного значения плотности; доверительный интервал соответствует стандартной

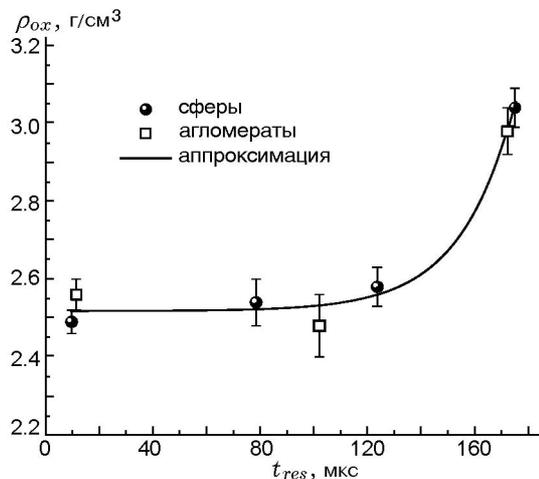


Рис. 4. Плотность финальных оксидных частиц в зависимости от времени их пребывания в горячем газе:

точки — эксперимент, кривая — аппроксимация всего набора точек (агломераты + алюминиевые сферы)

ошибке среднего.

Видно, что плотность оксида в опытах как с агломератами, так и с алюминиевыми частицами в интервале времен пребывания $t = 10 \div 130 \text{ мс}$ остается примерно постоянной на уровне $2.5 \div 2.6 \text{ г/см}^3$, а в диапазоне $t = 130 \div 180 \text{ мс}$ возрастает до $3.0 \div 3.1 \text{ г/см}^3$. Значимого отличия данных для агломератов и алюминиевых частиц не наблюдается (доверительные интервалы перекрываются), и весь набор данных можно аппроксимировать единой зависимостью $\rho_{ox}(t_{res}) = 2.51 + 0.00009 \exp(t_{res}/20.1)$ (см. рис. 4). Несмотря на увеличение, плотность не достигает значения, характерного для монокристаллического оксида 3.9 г/см^3 .

Полученный результат представляется важным и интересным, поэтому прокомментируем его.

Во-первых, при анализе данных по плотности финального оксида время пребывания частиц в пламени обычно не рассматривают [8, 9]. Если наши данные представить в виде зависимости плотности от давления, то получится, что плотность возрастает с давлением. Однако в наших экспериментах давление и время пребывания коррелируют благодаря тому, что при повышении давления скорость оттока газообразных продуктов от поверхности горения топлива уменьшается. Поэтому не очевидно, что именно повышение давления служит причиной увеличения плотности. Возрастание

плотности оксида со временем можно объяснить тем, что оксид, накапливаемый в процессе горения на поверхности частицы, первоначально является пористым, но впоследствии, находясь в горячей среде, компактируется, т. е. его плотность возрастает. Заметим, что рост плотности имеет место при временах пребывания 130 ÷ 180 мс, существенно больших времени горения, которое для 100-микронных частиц составляет около 25 мс, т. е. когда большая часть совокупности частиц уже превратилась в финальный оксид. В принципе, возможно, что плотность накапливаемого оксида зависит от давления, пока частица горит. Однако в этом случае следовало бы ожидать зависимости интенсивности горения частицы от давления и, соответственно, зависимости времени горения частицы от давления, а этого не наблюдается [10].

Во-вторых, представленные данные показывают, что плотность финальных оксидных частиц не является неизменной и ее величина зависит от условий проведения экспериментов. Это обстоятельство следует принимать во внимание при сравнении данных из разных источников.

При обработке наборов экспериментальных данных по плотности финального оксида, соответствующих совокупности частиц, отобранных в близких условиях, выявлена зависимость плотности от размера частиц. Пример такой зависимости представлен на рис. 5. Значения плотностей измерены для 281 оксидной частицы, которые были образованы при горе-

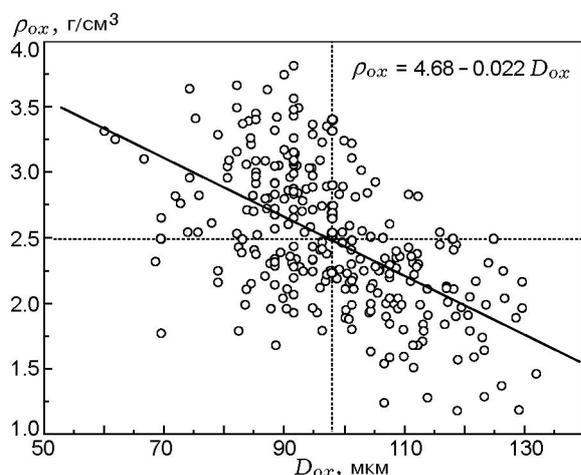


Рис. 5. Иллюстрация зависимости плотности финальных оксидных частиц от их размера

нии сплошных сферических алюминиевых частиц и отобраны в трех опытах без трубки при $p = 8.1 \div 8.6$ МПа. Средние для данной совокупности значения диаметра частиц (98 мкм) и плотности (2.49 г/см^3) показаны на рисунке пунктирными линиями. Облако точек демонстрирует очевидную тенденцию снижения плотности с увеличением размера частиц. Для приведенного примера зависимость аппроксимирована линейной функцией (выписана в поле рисунка) с угловым коэффициентом 0.022. Аналогичная тенденция наблюдалась во всех опытах. Значение углового коэффициента варьировалось от 0.003 до 0.034 и, как правило, было тем больше, чем больше размах вариации диаметров частиц в совокупности. Среднее значение углового коэффициента для агломератов и оксидных частиц для всех условий опытов 0.015. Наблюдаемая корреляция плотности и размера оксидных частиц, по-видимому, также обусловлена их постепенной компактизацией при «выдержке» в горячем газе.

НАКОПЛЕНИЕ ОКСИДА НА ГОРЯЩЕЙ ЧАСТИЦЕ И ПАРАМЕТР φ

На рис. 6 схематично представлена эволюция горячей алюминиевой частицы или агломерата в процессе превращения начальной металлической частицы в финальную оксидную. Накопление конденсированного оксида в форме колпачка на поверхности обычно характеризуют параметром φ , равным отношению массы оксида, аккумулированного на горячей частице, к общей массе оксида, образованного при горении этой частицы [6, 8, 9]. Общая масса оксида есть сумма масс оксида в форме колпачка на частице и дымообразного оксида, покинувшего частицу. В [6] приведены общая формула для вычисления параметра φ и экспериментальные зависимости φ от полноты сгорания агломерата ξ . Текущему состоянию агломерата соответствует полнота сгорания ξ , которая изменяется от 0 до 1 и определяется как $\xi = m_{Al}^b / m_{Al}^0$, где m_{Al}^b — масса металлического алюминия, выгоревшего из агломерата; m_{Al}^0 — начальная масса металлического алюминия в агломерате.

В данной работе химического анализа частиц не проводили, но в экспериментах с трубкой длиной $L = 18$ см удавалось достичь полного выгорания алюминия. Для этих условий параметр φ может быть вычислен по формуле $\varphi = (54/102)(\rho_{ox} / \rho_{start})(D_{ox}^3 / D_{start}^3)$, кото-

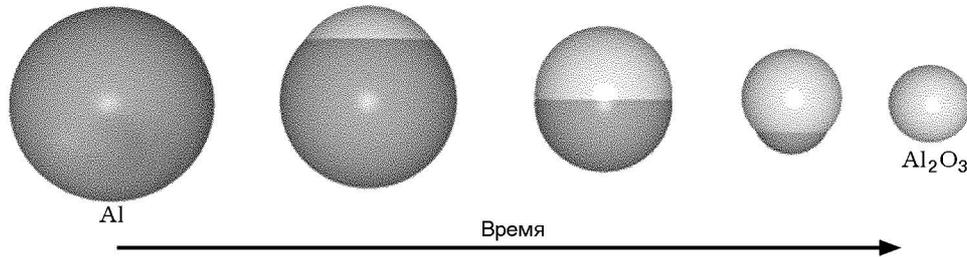


Рис. 6. Схема превращения алюминиевой частицы (агломерата) в финальную оксидную частицу, образованную из оксидного колпачка после полного выгорания алюминия

рая получается из общей формулы при $\xi = 1$ [6, 11]. Здесь ρ_{ox} и D_{ox} — плотность и диаметр финальных оксидных частиц, взятые из эксперимента, D_{start} — начальный диаметр горячей частицы или агломерата, также известный из эксперимента, ρ_{start} — начальная плотность частицы. В случае сплошных алюминиевых сфер принято $\rho_{start} = \rho_{Al} = 2.7 \text{ г/см}^3$, в случае агломератов $\rho_{start} = 2.86 \text{ г/см}^3$. Последнее значение получено в результате оценки, которая приведена в следующем параграфе. В расчетах получены статистически неразличимые значения: $\varphi = 0.10 \pm 0.02$ для частиц алюминия и $\varphi = 0.09 \pm 0.01$ для включений-агломератов. Заметим, что вычисленное таким образом значение φ характеризует долю оксида, накопленного на частице в течение всего процесса горения.

Представляет интерес сравнить полученные здесь значения φ с другими имеющимися данными. На рис. 7 представлены аппроксимационные зависимости $\varphi(\xi)$ для монодисперсных агломератов диаметром $D \approx 340 \text{ мкм}$ при $p = 0.2 \div 6.2 \text{ МПа}$ (прямая 1) и $D \approx 470 \text{ мкм}$ при $p = 0.1 \div 7 \text{ МПа}$ (прямая 2) из [6]; для агломератов размером $D_{10} \approx 210 \div 330 \text{ мкм}$ при $p = 0.1 \div 6.5 \text{ МПа}$, полученных при горении алюминизированных топлив E12 и R в [11] (прямая 3); данные настоящей работы для монодисперсных агломератов и алюминиевых частиц диаметром $D \approx 100 \div 120 \text{ мкм}$ при $p = 0.7 \div 8 \text{ МПа}$ (группа точек 4).

Данные [11] выбраны для сравнения по следующим причинам. Топлива в [11] содержали нитрамин (октоген в топливе E12 и гексоген в топливе R), что обуславливает подобие среды горения частиц в продуктах этих топлив и топлива-матрицы в [6] и в данной работе. Кроме того, состав топлива для металлизированных включений, используемого как в [6], так

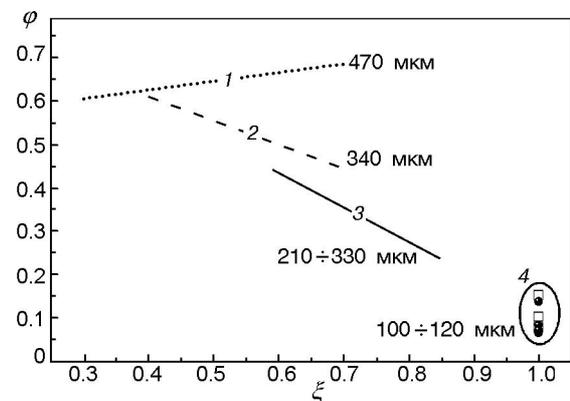


Рис. 7. Влияние размера горящих частиц на накопление оксида на их поверхности:

прямые 1–3 — аппроксимационные зависимости $\varphi(\xi)$ для агломератов диаметром 470 [6], 340 [6] и 210 ÷ 330 мкм [11]; группа точек 4 при $\xi = 1$ — данные настоящей работы для монодисперсных агломератов (квадраты) и алюминиевых частиц (кружки) диаметром 100 ÷ 120 мкм

и в данной работе, изначально проектировали так, чтобы он соответствовал локальному составу топлив E12 и R в «карманах», т. е. в промежутках между крупными частицами нитрамина.

Очевидно (см. рис. 7), что добавление новых точек при $\xi = 1$ подтверждает заключение [11] о том, что размер горящих частиц является ключевым физическим фактором, управляющим соотношением масс накопленного и удаленного оксида. Чем мельче горящая частица, тем меньше оксида накапливается на частице и тем больше его уносится во внешний поток.

ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ ЧАСТИЦ

Зная среднюю плотность и средний размер для совокупности частиц, можно вычислить среднюю массу отдельной частицы. Рас-

смотрим изменение безразмерной массы частиц m/m_0 в зависимости от времени пребывания t_{res} . Вариация времени пребывания обеспечивается изменением давления и длины трубки. Начальную массу частицы m_0 вычисляем с использованием среднего размера и плотности частиц в начальной совокупности. Начальная плотность частиц алюминия 2.7 г/см^3 , начальная плотность агломератов 2.86 г/см^3 . Указанное значение начальной плотности агломератов получено в результате следующей оценки. Из имеющегося набора экспериментальных данных были выбраны два опыта с коротким временем пребывания (т. е. с гашением частиц), проведенные с алюминием и агломератами в одинаковых условиях. В выбранных опытах время пребывания ($\approx 6 \text{ мс}$), начальный размер (106 мкм) и размер отобранных частиц (94 мкм) практически совпадали. Это дает основания полагать, что частицы с момента старта до момента гашения претерпели одинаковые эволюционные изменения, следовательно, и их начальные массы были одинаковы. Начальная плотность агломератов получается путем подбора такого значения, при котором значения m_0 для обоих опытов совпадают. Оцененная таким образом начальная плотность агломератов несколько больше, чем у чистого алюминия. Предположим, что увеличение плотности связано с наличием на поверхности частицы оксидного слоя. Тогда можно оценить степень окисления частицы в виде отношения массы металла к массе оксида. Значение плотности 2.86 г/см^3 соответствует массовому соотношению металл/оксид 82/18 и толщине оксидного слоя $\approx 2.5 \text{ мкм}$ на частице диаметром 106 мкм. С учетом того, что агломерат образуется из частиц со средним размером $D_{10} = 4.2 \text{ мкм}$ (данные «Малверн-3600Е») с начальным содержанием металлического алюминия в этих частицах $95.6 \pm 0.8 \%$ (данные химического анализа), оценочное значение степени окисления в предпламенный период, т. е. на стадии формирования агломерата, представляется вполне реалистичным.

Среднюю массу отобранной частицы m вычисляем с использованием значений среднего размера и плотности частиц в совокупности отобранных частиц.

Все имеющиеся экспериментальные данные ($p = 0.7 \div 8 \text{ МПа}$; $L = 0 \text{ и } 18 \text{ см}$) были подвергнуты обработке в соответствии с описанной методологией. В результате получе-

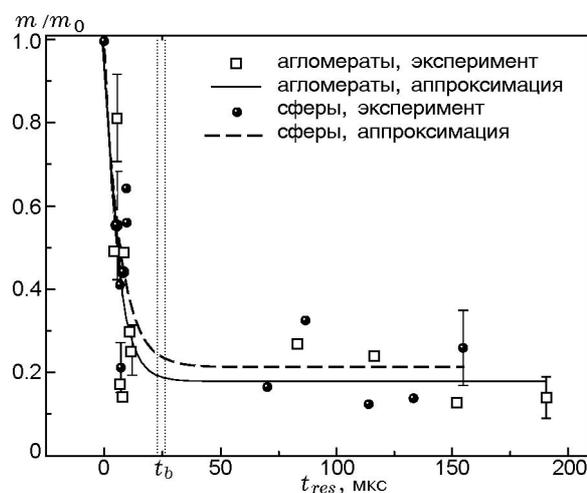


Рис. 8. Изменение средней безразмерной массы частиц с течением времени:

вертикальные линии — расчетное время сгорания для алюминиевых частиц и агломератов

ны зависимости m/m_0 от t_{res} , представленные на рис. 8. Точки — экспериментальные данные, кривые — аппроксимация данных, выполненная отдельно для агломератов и алюминиевых частиц. Верхняя левая точка соответствует начальному состоянию частиц: $m/m_0 = 1$ при $t_{res} = 0$. Для аппроксимации данных использована функциональная зависимость вида $m/m_0(t_{res}) = y_0 + A \exp(-t_{res}/B)$, параметры y_0 , A и B которой приведены в табл. 2. Последний столбец таблицы — коэффициент детерминации R^2 , который является мерой качества подгонки (чем лучше выбранная формула аппроксимирует данные, тем ближе к 1 значение R^2) [12, с. 167]. Для иллюстрации некоторые точки на рис. 8 снабжены доверительными интервалами, оцененными с использованием погрешностей значений диаметров и плотностей. На рис. 8 дополнительно отмечены расчетные времена горения. Вертикальные

Таблица 2

Параметры зависимости $\frac{m}{m_0}(t_{res}) = y_0 + A \exp\left(-\frac{t_{res}}{B}\right)$

Горящие частицы	y_0	A	B	R^2
Агломераты	0.18 ± 0.08	0.85 ± 0.18	5.55 ± 1.90	0.71
Сферы	0.21 ± 0.06	0.75 ± 0.16	7.21 ± 2.37	0.73

пунктирные линии соответствуют расчетным значениям средних времен горения алюминиевых частиц ($t_b = 23 \pm 1$ мс) и агломератов ($t_b = 26 \pm 1$ мс) для всех условий проведенных экспериментов.

Как видно на рис. 8, во время горения масса частиц уменьшается примерно до 0.21 от своего первоначального значения в случае сплошных алюминиевых сфер и примерно до 0.17 в случае агломератов. Разброс точек, однако, значителен, что не позволяет с уверенностью утверждать, что уменьшение массы при горении агломератов реально больше, чем при горении частиц алюминия. Напротив, можно говорить о том, что соответствующие кривые для агломератов и алюминия близки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована эволюция монодисперсных агломератов и алюминиевых частиц размером около 110 мкм в продуктах горения модельного твердого топлива. Условия проведения экспериментов, такие как давление и длина охранной трубки, обеспечили вариацию времени пребывания частиц в среде продуктов горения топлива от 6 до 190 мс, что позволило получить информацию о различных стадиях горения. В опытах при низком давлении (≈ 0.7 МПа) без трубки происходит гашение и проводится отбор недогоревших частиц, в опытах при высоком давлении (≈ 8 МПа) с трубкой длиной 18 см — закалка и отбор финальных частиц, оставшихся после полного выгорания алюминия.

В процессе выгорания совокупность частиц эволюционирует таким образом, что в ней уменьшается доля металлических частиц и возрастает доля оксидных частиц. На промежуточных стадиях имеются комбинированные частицы, состоящие из металла и оксида в форме колпачка, относительный размер которого постепенно увеличивается.

Масса финальных оксидных частиц составляет примерно 0.2 от первоначальной. Указанное значение достигается в течение процесса горения и затем не изменяется даже в случае длительного (до 190 мс) пребывания частиц в горячих продуктах горения топлива. Диаметр отобранных частиц в зависимости от условий составляет $0.9 \div 0.5$ от первоначального. Значение 0.9 получено при гашении частиц, значение 0.5 достигается в случае полного выгорания металла и длительно-

го ($170 \div 190$ мс) пребывания финальных частиц оксида в горячей среде. Плотность оксида, накапливаемого на частице, первоначально составляет $2.5 \div 2.6$ г/см³, но за время пребывания в горячем газе $130 \div 180$ мс возрастает до $3.0 \div 3.1$ г/см³.

Массовая доля оксида, накопленного на частице, по окончании горения составляет ≈ 0.1 от массы всего образованного оксида и не зависит от давления в исследованном диапазоне $p = 0.7 \div 8$ МПа. Сопоставление с другими имеющимися данными позволяет сделать вывод о том, что соотношение масс накопленного и удаленного оксида определяется в основном размером горячей частицы. Чем мельче частица, тем меньше оксида накапливается на частице и тем больше его уходит во внешний поток.

Отношение количества отобранных частиц к начальному количеству, характеризующее явление фрагментации, при временах пребывания более 10 мс составляет ≈ 0.6 при всех давлениях ($0.7 \div 8$ МПа). Можно с уверенностью утверждать, что частицы диаметром $D \approx 110$ мкм более склонны к фрагментации, чем ранее исследованные частицы диаметром 340 и 470 мкм.

По определяемым характеристикам горения существенных различий между агломератами и изначально сплошными алюминиевыми частицами не выявлено.

Авторы выражают благодарность О. Н. Житницкой, Р. С. Захарову и А. С. Липатникову за помощь в определении плотности частиц, Л. В. Куйбиде и В. Е. Зарко за полезные обсуждения результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глотов О. Г., Жуков В. А. Эволюция 100-микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. I. Экспериментальный подход // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 6. С. 52–60.
2. Glotov O. G., Zhukov V. A. Combustion evolution of 100 micron aluminum agglomerates and monolithic aluminum particles in flame of model solid propellant // Energetic Materials — Sensitivity, Ageing, Monitoring: 37th Intern. Annu. Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany, June 27–June 30, 2006. DWS Werbeagentur und Verlag GmbH, Karlsruhe, Germany; Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), 2006. P. 123-1–123-16.
3. Глотов О. Г., Ягодников Д. А., Воробьев В. С., Зарко В. Е., Симоненко В. Н. Вос-

- пламенение, горение и агломерация капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. II. Экспериментальные исследования агломерации // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 3. С. 83–97.
4. **Krier H., Burton R. L., Melcher J. C.** The rates and structure of aluminum burning in a solid rocket motor environment // Techn. Report. Department of Mechanical and Industrial Engineering. University of Illinois at Urbana-Champaign. 2001. Urbana, IL. 61801, UILU-eng 2001–4012.
 5. **Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И.** Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
 6. **Глотов О. Г., Зарко В. Е., Карасев В. В., Федотова Т. Д., Рычков А. Д.** Макрокинетика горения монодисперсных агломератов в факеле модельного твердого топлива // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 5. С. 74–85.
 7. **Яценко С. П., Кононенко В. И., Сухман А. Л.** Экспериментальные исследования температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности олова, индия, алюминия и галлия // Теплофизика высоких температур. 1972. Т. 10, № 1. С. 66–71.
 8. **Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V.** Physics of aluminum particle combustion at zero-gravity // AIAA Paper 99-0696. 1999. P. 1–6.
 9. **Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V.** Physics of aluminum particle combustion at convection // AIAA Paper 2000-0849. 2000. P. 1–12.
 10. **Бекстед М. В.** Анализ данных по времени горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 5. С. 55–69.
 11. **Глотов О. Г.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. IV. Влияние природы нитраминов на агломерацию и эффективность горения алюминия // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 4. С. 78–92.
 12. **Аффифи А., Эйзен С.** Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. М.: Мир, 1982.

*Поступила в редакцию 26/XII 2007 г.,
в окончательном варианте — 21/IV 2008 г.*